Physikalische Zeitschrift

Begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

Herausgegeben von

Prof. Dr. Dr. h.c. **P. Debye**

unter Mitwirkung der

Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

VIERZIGSTER JAHRGANG
1939

Mit 13 Tafeln

Verlag von S. Hirzel in Leipzig
1939

WITHDRAWN
from
GOLLEGE

Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig
Printed in Germany

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 1 — 1. Januar 1939 — Redaktionsschluß für Nr. 3 am 15. Januar 1939 — 40. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. Scheffers, Einfluß des elektrischen Feldes auf Sauerstoffatome und Wassermoleküle im Molekularstrahlversuch. Mit Tafel I. S. 1.

H. Eck, Untersuchungen im Sättigungszustand des Wassers von 350° C bis zur kritischen Temperatur. S. 3.

J. Mattauch und H. Lichtblau, Banden in der Massenspektrographie. Mit Tafel II und III. S. 16.

E. M. Schopper u. E. Schopper, Energiereiche Kernprozesse der Ultrastrahlung. Mit Tafel IV, V und VI. S. 22.

Chr. Finbak, Die Streuung von Röntgenstrahlen durch ein System von rotierenden Molekülen. S. 26.

O. E. Frivold, O. Hassel und E. Hetland, Brechungsexponent und Molrefraktion des Methans bzw. des Deuteromethans. S. 29.

F. Gabler, Der Faradayeffekt in schwerem Wasser. S. 32.

P. Weiß, Ein Zählrohrverstärker mit beliebigem Untersetzungsverhältnis. S. 34.

P. Weiß, Zur Untersuchung von Zählrohruntersetzern. S. 37.

Besprechungen:

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System Nr. 22, 25, 27, 63. S. 39.

Annuario della Pont. ficia Accademia delle Scienze. I. 1936 bis 1937. S. 39.

E. Czuber, Die statistischen Forschungsmethoden. S. 40.

H. Schardin, Beiträge zur Ballistik und technischen Physik. S. 40.

Nachrichten. S. 40.

ABHANDLUNGEN

Einfluß des elektrischen Feldes auf Sauerstoffatome und Wassermoleküle im Molekularstrahlversuch

Von H. Scheffers

Mit Tafel I

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

In einer früheren Arbeit hat der Verfasser gemeinsam mit dem Präsidenten der Reichsanstalt Prof. J. Stark den Einfluß starker elektrischer Felder auf Wasserstoffatome im Atomstrahlversuch untersucht[1]; es wurde gezeigt, daß in den im Grundzustand befindlichen Atomen ein der Feldstärke proportionales Moment erzeugt wurde, und die entsprechende Polarisierbarkeit α ergab sich zu $0{,}3 \cdot 10^{-24}$ [cm^3]. Auf Anregung des Herrn Präsidenten wurden nun diese Versuche auch auf Sauerstoffatome und Wassermoleküle ausgedehnt, insbesonders um festzustellen, ob das bekannte permanente Moment des Wassermoleküls und die daraus folgende unsymmetrische Anordnung seiner Atome (Dreieckgestalt) sich auch im Molekularstrahlversuch zeigt.

Für die Untersuchung der Sauerstoffatome konnte im wesentlichen dieselbe Apparatur wie früher[1] bei den Wasserstoffatomen gebraucht werden, weswegen sich eine nochmalige Wiedergabe erübrigt. Zwei Abänderungen waren jedoch nötig, wobei teilweise die Erfahrungen von O. E. Kurt und T. E. Phipps[1] bei ihren Untersuchungen über die Sauerstoffatome im magnetischen Feld benutzt wurden. Zunächst erwies es sich als am zweckmäßigsten, den atomaren Sauerstoff durch elektrodenlose Ringentladung zu gewinnen; eine Kugel aus Duranglas mit Sauerstoff von 0,18 mm Druck befand sich in der Selbstinduktionsspule eines Schwingungskreises, der außerdem eine Funkenstrecke und Leydener Flaschen enthielt und durch einen großen Resonanztransformator angeregt wurde.

Die genügende Anwesenheit von atomarem Sauerstoff zeigte sich in der Farbe der Entladung und konnte spektroskopisch festgestellt werden. Der Glasspalt mußte hier, anders als bei den Wasserstoffversuchen, wegen der besonders starken Rekombinationsneigung der Sauerstoffatome in unmittelbarer Nähe der Entladung angebracht werden. Die Temperatur der Entladung in der Nähe des Spaltes und damit die der ausströmenden Sauerstoffatome wurde in besonderen Versuchen, bei denen sich ein sorgfältig gereinigtes und in seiner Oberfläche von katalytisch wirkenden Bestandteilen freies

1) H. Scheffers und J. Stark, Physik. Zeitschr. **37**, 217, 1936.

1) O. E. Kurt und T. E. Phipps, Phys. Rev. (II) **34**, 1357, 1929.

Einschlußthermometer direkt in der Entladung befand, zu $T = 520°$ abs ermittelt[1]).

Der weitere Unterschied gegenüber den Versuchen mit Wasserstoff bestand natürlich in der Verwendung einer anderen chemischen Nachweismethode. Das Auffangeplättchen war mit feinverteiltem gelbem Bleioxyd PbO bedeckt, aus welchem durch den atomaren Sauerstoff das braune Bleidioxyd PbO_2 entstand. Eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit wurde erreicht, als das Auffangeplättchen während der Versuche durch eine außerhalb des Apparats angebrachte Heizung mäßig erwärmt wurde. Dann aber erzeugten die Sauerstoffatome nicht braune, sondern graue Striche, die zudem an der Luft nach einiger Zeit weiß wurden. (Sauerstoffmoleküle ergaben keinen Effekt.) Es muß demnach eine Reduktion zu dem grauen Bleisuboxyd Pb_2O stattgefunden haben, nach dem Schema

$$2\,PbO + O = Pb_2O + O_2\,.$$

Pb_2O geht an der Luft in weißes basisches Karbonat über, während PbO_2 beständig ist.

Eine Mitwirkung von Wasser kommt nicht in Frage, da für die Bildung des atomaren Sauerstoffs in der Entladung sich trockener Sauerstoff als ausreichend erwies. Diese merkwürdige Reduktion durch atomaren Sauerstoff wäre im einzelnen noch durch besondere chemische Untersuchungen zu verfolgen, was wegen der Belanglosigkeit für das vorliegende Problem nicht vorgenommen wurde.

Die Atomstrahlversuche, die im übrigen unter denselben Verhältnissen wie beim Wasserstoff vorgenommen wurden, ergaben auch qualitativ dieselben Resultate. Wiederum erfuhren die Atome eine einseitige Ablenkung im inhomogenen elektrischen Feld, senkrecht zum Strahl und in Richtung des Feldgradienten. Die Polarisierbarkeit des Sauerstoffatoms ergab sich als sicher kleiner als beim Wasserstoffatom, etwa zu $\alpha = 0{,}2 \cdot 10^{-24}$ [cm³]. Eine genaue Auswertung ist noch schwieriger als bei Wasserstoff, weil die höhere Temperatur (größere Geschwindigkeit) der Atome den Ablenkungseffekt noch weiter verringert; von der Reproduktion einer Aufnahme soll deshalb abgesehen werden.

Nachdem nunmehr festgestellt war, daß das zweiwertige Sauerstoffatom (Grundzustand P-Term) eine geringere Polarisierbarkeit als die einwertigen Elemente der ersten Vertikalreihe des periodischen Systems (Grundzustand S-Term) und insbesondere als das Wasserstoffatom besitzt, wurde noch das aus Wasserstoff- und Sauerstoffatomen aufgebaute Wassermolekül im elektrischen Feld untersucht. Abb. 1 zeigt das Schema der Versuchsanordnung.

In einem Glasgefäß G befindet sich Wasser bei Zimmertemperatur. Von dort strömt der Wasserdampf durch eine Kapillare, die so bemessen ist, daß er in dem Raum R_1 hinter dem „Ofenspalt" S_1 während des Versuchs den Druck 0,6 mm hat. Dieser Druck wird durch ein Gaedesches Vakuskop gemessen, er entspricht dem optimalen Druck (mittlere freie Weglänge ≈ Spaltbreite) für eine Ofenspaltbreite $^2/_{100}$ mm. Der zweite (Abbilde-) Spalt S_2 hat eine Breite von $^4/_{100}$ mm und eine Länge, die wie in den früheren Versuchen nur dem Gebiet starker Feldinhomogenität, d. h. ungefähr dem Durchmesser des inneren Kondensatorzylinders (0,6 mm) entspricht, so daß sich wie früher die Feldwirkung in erster Linie in der Mittelgegend des vom Atomstrahl auf der Auffangeplatte gebildeten Striches zeigt. Die ganze Anordnung des elektrischen Feldes (Zylinderkondensator C) und die Justierung des Strahls entspricht völlig den früheren Versuchen bei den Gasatomen.

Im Gegensatz dazu konnten jetzt aber auch der Spalt S_1 sowie die Wände von R_1 aus Metall bestehen, ferner konnte der die Intensität schwächende Streudruck im Raum R_2 durch einen kondensierenden Kühler (gefüllt mit flüssiger Luft) weitgehend beseitigt werden.

Der Nachweis des Molekularstrahls erfolgte auf einer mit flüssiger Luft gekühlten, vor dem Versuch sorgfältig gereinigten Nickelplatte P. Gute Striche wurden jedoch erst erhalten nach Anbringung eines die Platte umgebenden Schutzkühlers, der durch eine nicht gezeichnete seitliche Vorrichtung immer bereits früher mit flüssiger Luft gekühlt wurde als der eigentliche Auffangekühler. Dadurch bleibt die empfindliche Auffangeplatte von dem Niederschlag unerwünschter Gase und Dämpfe verschont; der Molekularstrahl bildet sich auf ihr als ein deutlich sichtbarer bräunlicher Strich ab, der noch nach F. Knauer und O. Stern[1]) durch Einlassen von Quecksilberdampf in die Apparatur nach Beendigung des Versuchs merklich verstärkt werden und dann hell auf dunklem Grund erscheinen kann.

Abb. 2 zeigt (in Vergrößerung) ein solches Ergebnis eines Versuchs mit Feld. Die Feldstärke war hier etwa $\mathfrak{E} = 250$ kV/cm und die Inhomogenität $\frac{d\mathfrak{E}}{ds} = 5 \cdot 10^3$ kV/cm² gegenüber

1) Zu erwähnen ist, daß entsprechende Bestimmungen in der Wasserstoffanordnung (loc. cit.) für die Temperatur an der Stelle des dort 15 cm von der wassergekühlten Entladung entfernten Spalts etwa Zimmertemperatur ergaben, wie auch damals angenommen.

1) F. Knauer und O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **39**, 778, 1926.

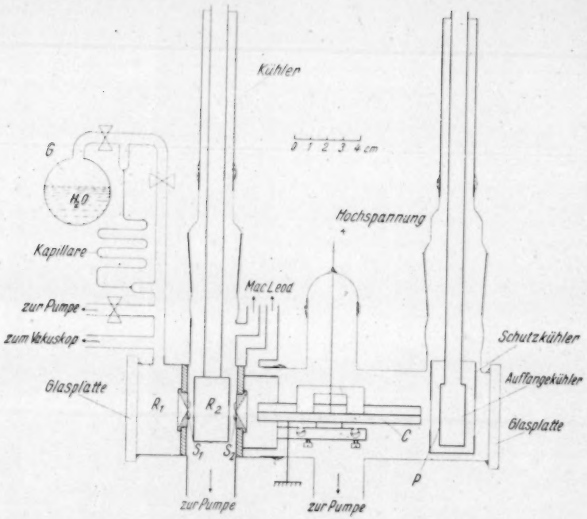


Abb. 1. Anordnung für Wasser-Molekularstrahlen.

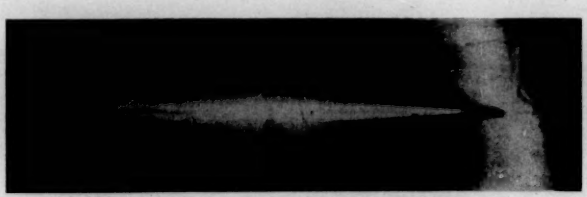


Abb. 2. Ablenkung von Wassermolekülen im inhomogenen elektrischen Feld.

etwa $\mathfrak{E} = 500$ kV/cm und $\frac{d\mathfrak{E}}{ds} = 10^4$ kV/cm² bei den Versuchen mit den Wasserstoffatomen. Obwohl also das für die Ablenkung – bei sonst gleichen Bedingungen – maßgebende Produkt $\mathfrak{E}\frac{d\mathfrak{E}}{ds}$ jetzt etwa 4mal kleiner war, haben wir eine um Größenordnungen stärkere Ablenkung, die zudem symmetrisch nach beiden Seiten erfolgt und so groß ist, daß sie auch außerhalb des Gebietes stärkster Inhomogenität sich zeigt und sich fast über den ganzen Strich erstreckt. Das alles entspricht bekanntlich einem permanenten Moment, für das sich aus diesen Versuchen die übliche Größenordnung von 10^{-18} el. stat. C. G. S. E. schätzen läßt. Eine genauere Bestimmung wäre natürlich nur wie bei den früheren Messungen von Dipolmomenten polarer Moleküle durch Verwendung anderer Strahldimensionen und durch Intensitätsmessungen möglich, die z. B. mit Hilfe des Druckmanometers für Molekularstrahlen nach F. Knauer und O. Stern[1]) erfolgen könnten, wobei dann auch die Frage nach der Lage der Rotationsachse des dreiatomigen Moleküls relativ zu seinem Moment zu beachten wäre. Indem jedoch der Wert des Dipolmoments des Wassers nicht nur durch die Dielektrizitätskonstantenbestimmungen an Lösungen, sondern vor allem auch an Wasserdampf gut bekannt ist, wurde auf die Messung verzichtet, nachdem die grundsätzliche Frage nach der Art des Moments und damit der Gestalt des Wassermoleküls nunmehr auch durch Molekularstrahlversuche beantwortet ist.

1) F. Knauer und O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **53**, 765, 1929.

Charlottenburg, im November 1938.

(Eingegangen 29. November 1938)

Untersuchungen im Sättigungszustand des Wassers von 350° C bis zur kritischen Temperatur

Von H. Eck[1])

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

I. Einleitung

Die vorliegende Untersuchung wurde dadurch veranlaßt, daß die Versuche Callendars [1] im kritischen Gebiet des Wassers ein von allen bisherigen Messungen abweichendes Ergebnis zeigten und darum eine Nachprüfung erfahren sollten. Während nach Traube und Teichner [2], Holborn und Baumann [3], Rassow [4] und Schroer [5] die kritische Temperatur des Wassers sicher zwischen 374 und 374,5° C liegt, fand Callendar 380,5° C. Nun zeigen theoretische Überlegungen und experimentelle Untersuchungen [6], daß geringe Verunreinigungen durch gelöste Stoffe die kritischen Zustandsgrößen verändern können und Callendar begründet sein abweichendes Ergebnis damit, daß bei allen vorherigen Messungen nicht genügend auf absolute Reinheit des benutzten Wassers von gelösten Stoffen, vor allem von Luft geachtet worden wäre.

Bei den vorliegenden Messungen des spezifischen Volumens von gesättigtem Wasser und Wasserdampf von 350° C bis zur kritischen Temperatur und der Messung des kritischen Druckes wurde daher vor allem größte Gasfreiheit des zur Verwendung kommenden Wassers angestrebt.

II. Die Untersuchungsmethode

Nach der klassischen Theorie ist der kritische Punkt durch die Bedingungen:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_t = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\delta^2 p}{\delta v^2}\right)_t = 0 \qquad (1)$$

definiert. Zur Bestimmung der kritischen Zustandsgrößen wurde eine direkte optische Bestimmungsmethode, die Meniskusmethode, gewählt, die auf Cagniard de la Tour [7] zurückgeht. Indirekte Methoden [8] liefern wegen der Beziehungen unter (1) ungenaue Ergebnisse. So ist z. B. nach den Isothermenmessungen von Holborn und Baumann die Isotherme von 374,07° C noch eine ausgesprochene Kondensationsisotherme, während die Isotherme von 374,62° C den Charakter einer Überhitzungsisotherme zeigt. Wegen des unmerklichen Überganges zwischen den beiden Isothermen ist eine genaue Ermittlung der kritischen Temperatur durch Interpolation nicht möglich. Das der optischen Methode zugrunde liegende Meßprinzip ist sehr einfach. Eine Kapillare aus durchsichtigem Material wird zum Teil mit Wasser gefüllt, dann zugeschmolzen und in einem Thermostaten erwärmt. Bei der Erwärmung überlagern sich zwei Vorgänge; einmal dehnt sich das Wasser aus, gleichzeitig verdampft so viel Wasser, als nötig ist, um im Dampfraum den zur Temperatur des Systems gehörigen Sättigungsdruck aufrechtzuerhalten. Je nach dem Verhältnis der eingefüllten Wassermenge zum gesamten inneren Volumen der Kapillare sind die folgenden drei Fälle zu unterscheiden:

1) Dissertation T. H. Danzig, 1938.

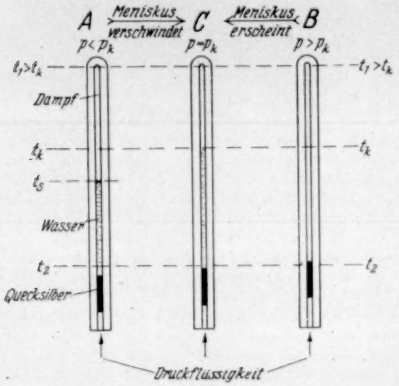


Abb. 1. Schema des Druckmeßverfahrens.

a) Der Wassermeniskus steigt beim Erwärmen, d. h. die Volumenzunahme der Wassermenge durch die thermische Ausdehnung des Wassers ist größer als der verdampfende Wasseranteil, die Kapillare wird bei einer bestimmten Temperatur vollkommen mit Wasser gefüllt sein, man mißt das spezifische Volumen des gesättigten Wassers bei der betreffenden Temperatur.

b) Der Meniskus verhält sich zunächst wie unter a), fällt dann bei steigender Temperatur, d. h. das verdampfte Wasservolumen ist größer als die Volumenzunahme durch die thermische Ausdehnung, bei einer bestimmten Temperatur ist die ganze Kapillare mit gesättigtem Dampf erfüllt, man erhält einen Wert für das spezifische Volumen des Dampfes.

c) Endlich kann der Fall eintreten, daß der Meniskus mit zunehmender Temperatur langsam steigt, um sich bei Erreichung der kritischen Temperatur in der Mitte der Kapillare aufzulösen. Die Dichten von Wasser und Dampf sind gleich geworden und entsprechen der kritischen Dichte. Daß der Meniskus praktisch bei der kritischen Temperatur nicht nur in der Mitte der Kapillare, sondern in jeder beliebigen Höhe verschwinden kann, ist auf die Dichteunterschiede längs der Kapillare zurückzuführen, die durch den Einfluß der Schwerkraft in der Kapillare hervorgerufen werden, worauf im Abschnitt VIII, 1 ausführlicher eingegangen werden soll.

Die Bestimmung des kritischen Druckes erfolgte nach einer von Altschul [9] angegebenen Methode. Eine an einem Ende zugeschmolzene

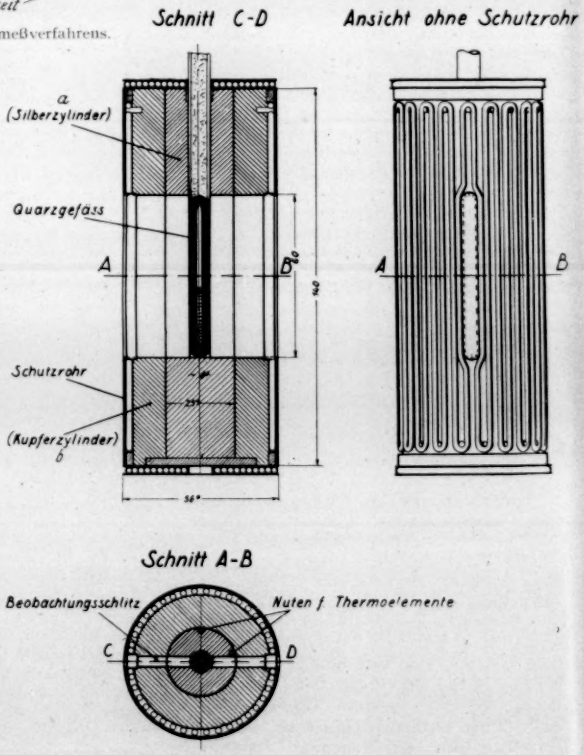


Abb. 2. Elektrischer Ofen.

Kapillare wird zum Teil mit der Versuchsflüssigkeit gefüllt und die Flüssigkeit nach außen durch einen Quecksilberfaden abgeschlossen. Man legt nun an die Kapillare einen Druck an, der entweder unter (Fall *A*, Abb. 1) oder über (Fall *B*) dem kritischen Druck p_k liegt. Weiter zwingt man der Flüssigkeit ein von überkritischer Temperatur t_1 bis herab zu einer beliebig tief liegenden Temperatur t_2 reichendes Temperaturgefälle auf. Bei $p < p_k$ (Fall *A*) sind Flüssigkeit und Dampf im Rohr vorhanden, wobei der Meniskus sich dort einstellt, wo die zu dem Druck p gehörige Sättigungstemperatur t_s herrscht. Bei $p > p_k$ (Fall *B*) ist ein kontinuierlicher Übergang von der Flüssigkeit zum Dampf ohne einen trennenden Meniskus vorhanden. Der kritische Druck ist erreicht, wenn im Fall *A* bei Erhöhung des Druckes der Meniskus verschwindet oder im Fall *B* bei Erniedrigung des Druckes der Meniskus erscheint (Fall *C*). Verschwinden und Erscheinen des Meniskus findet dort statt, wo die kritische Temperatur t_k herrscht, deren genaue Kenntnis hierzu nicht nötig ist.

III. Versuchsanordnung

1. Der elektrische Ofen

Der elektrische Ofen (Abb. 2) zur Aufnahme der Kapillaren besteht im wesentlichen aus zwei konzentrischen Metallzylindern, einem inneren Zylinder *a* aus reinem Silber und einem äußeren Zylinder *b* aus Kupfer, der auf seiner Mantelfläche die Hauptheizwicklung trägt. Beide Zylinder sind mit einem Schlitz zur Beobachtung der Kapillaren versehen. Der Schlitz ist nach außen durch je eine planparallel geschliffene Glasscheibe [10] abgeschlossen, um

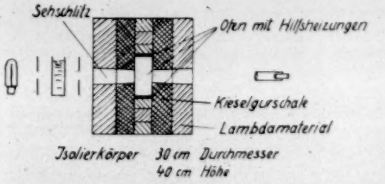


Abb. 3. Isolierkörper mit Ofen und Beleuchtungsschema.

störende Luftkonvektion zu verhindern. Der Ofen ist zusammen mit einer Boden- und Deckelheizung in einen Isolierkörper (Abb. 3) eingebaut, der aus einer inneren Schale aus gebrannter Kieselgur und einer äußeren Schale aus Lambdamaterial besteht [11]. Der Wärmeverlust betrug im Dauerzustand etwa 30 Watt. Die Beleuchtung erfolgte mit einer hochkerzigen Lampe, in deren Strahlengang zur Erzielung möglichst günstiger Beleuchtungsverhältnisse verschiedene Blenden sowie ein Wasserfilter eingeschaltet waren, um Wärmestrahlung von der Kapillare fernzuhalten.

2. Die Einfüllanordnung (Abb. 4)

Als Einschlußstoff für die Wasserprobe fand durchsichtiges Quarzglas Verwendung, da selbst die härtesten und widerstandsfähigsten Gläser von dem heißen hochgespannten Wasser stark

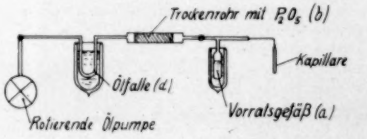


Abb. 4. Füllanordnung.

angegriffen werden. Andere geeignete durchsichtige Stoffe, die ähnlich gute Eigenschaften wie das Quarzglas besitzen, sind dem Verfasser nicht bekannt geworden. Die Löslichkeit des Quarzglases in Wasser wird im Abschnitt VIII, 3 behandelt werden. Die benutzten Quarzkapillaren (Abb. 5) hatten etwa 2 mm lichte Weite und 2,5–3 mm Wanddicke, sie hielten bis auf wenige Ausnahmen den hohen Innendrücken stand. Die Kapillaren, die mit einem rechtwinkligem Ansatz aus dünnem Quarzrohr zur

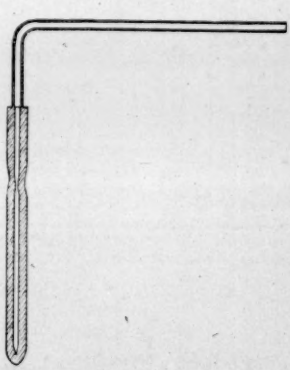
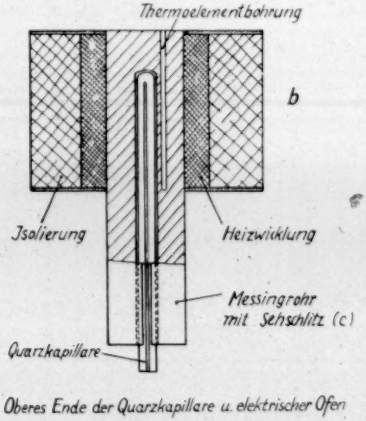


Abb. 5. Kapillare.

einfacheren Verbindung mit der Einfüllapparatur versehen waren, wurden sorgfältig gereinigt, sodann längere Zeit an eine Hochvakuumpumpe

angeschlossen und bei schwacher Rotglut ausgepumpt, um anhängende Gase zu entfernen. In das Vorratsgefäß *a* (Abb. 4) wurde reinstes kohlensäurefreies Wasser [12] eingefüllt und die Kapillaren mit einem im Vakuum niedergeschmolzenem Siegellack eingekittet. Sie standen nun über ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr *b* sowie ein in flüssiger Luft liegendes U-Rohr *d* mit einer rotierenden Ölpumpe in Verbindung, die ein Vakuum von 0,01 mm *Hg* lieferte. Durch abwechselndes Einfrieren, Abpumpen und Auftauen wurde das Wasser im Vorratsgefäß *a* weitgehend luftfrei gemacht, was daran zu erkennen war, daß sich beim Auftauen keinerlei Luftbläschen mehr zeigten. Hernach wurde durch Abkühlen des Versuchsröhrchens und Erwärmen des Vorratsgefäßes Wasser in das Röhrchen hineindestilliert. War der gewünschte Füllungsgrad erreicht, so wurde das Rohr und das Vorratsgefäß in flüssiger Luft abgekühlt und die Kapillare unter Abpumpen an der Stelle *c* mit einem Sauerstoff-Azetylengebläse abgeschmolzen. Die Kapillare wurde auf diese Art mit reinstem, gasfreiem Wasser gefüllt und konnte nun in den Thermostaten gebracht werden.



Oberes Ende der Quarzkapillare u. elektrischer Ofen

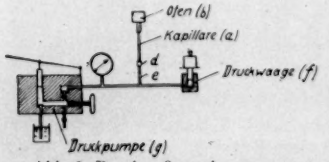


Abb. 6. Druckmeßanordnung.

3. Die Druckmeßanordnung (Abb. 6)

Für die Bestimmung des kritischen Druckes wurde eine etwa 30 cm lange, an einem Ende zugeschmolzene Quarzkapillare *a* von 1 mm lichter Weite und 4 mm Wanddicke verwendet, die an dem zugeschmolzenen Ende von einem elektrischen Ofen *b* umgeben war. Durch das geschlitzte Messingrohr *c* konnte der Meniskus beobachtet werden. Das andere Ende war durch eine Kappe *d* mit einer Stahlkapillare *e* derart verbunden, daß die Stahlkapillare 30 mm in die Quarzkapillare hineinragte (Abb. 7). Die Abdichtung wurde durch einen Wachs-Kollophoniumkitt vorgenommen. Die Stahlkapillare war mit einer Druckwaage *f* und einer Druckpumpe *g* verbunden. Als Druckübertragungsflüssigkeit wurde Rizinusöl verwendet. Die Quarzkapillaren wurden zunächst unter der Vakuumpumpe zu etwa einem Drittel mit reinem, luftfreiem Wasser gefüllt, das durch einen kurzen Quecksilberfaden nach außen abgeschlossen wurde. Nach dem Einkitten wurden die Kapillaren in den Ofen eingebracht und die Messung konnte beginnen.

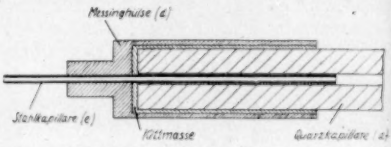


Abb. 7. Verbindung zwischen Quarz- und Stahlkapillare.

IV. Die Messungen

1. Die Temperaturmessung

Die Temperaturmessung erfolgte durch zwei Platin-Platinrhodium-Thermoelemente von je 0,15 mm Drahtdicke, die in Bohrungen des Silberzylinders (*a* in Abb. 2) verschiebbar angeordnet waren. Soweit die Drähte im Ofen verliefen, waren sie mit Röhrchen aus Marquardt-Masse isoliert. Die Thermokraft betrug 2,9593 Millivolt bei 370° C. Die Thermospannung wurde in einem thermokraftfreien Diesselhorstschen Kompensator gemessen, an dem 0,0001 Millivolt noch direkt abgelesen werden konnten. Umschalter und Verbindungsstellen lagen zum Teil unter Petroleum oder waren sorgfältig isoliert, so daß schädliche Wärmestrahlung und Wärmeströmungen ferngehalten und störende Thermokräfte fast ganz ausgeschaltet wurden. Durch Vorversuche wurden die Heizleistungen der Hauptmantelheizung und der beiden Zusatzheizungen so aufeinander abgestimmt, daß die größten auf der 60 mm langen Meßstrecke auftretenden Temperaturdifferenzen

weniger als 0,015° C betrugen. Gleichzeitig wurden die Thermoelemente absolut geeicht durch Vergleich mit einem Platinwiderstandsthermometer (Abb. 8), das zunächst an Stelle

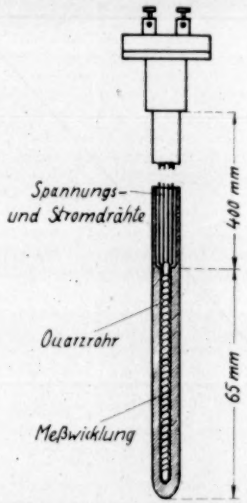


Abb. 8. Platinwiderstandsthermometer.

der Kapillaren in die innere Bohrung des Ofens eingebracht wurde. Um möglichst die gleichen Temperaturverteilungsverhältnisse wie bei dem Hauptversuch zu erhalten, war das Platinthermometer in ein Quarzrohr eingebaut, das in seinem unteren Teil die gleiche lichte Weite und Wanddicke wie die Versuchsröhrchen aufwies. In diesem unteren Teil befand sich auf einem Kreuz aus Marquardt-Masse spannungslos aufgewickelt die Meßwicklung aus feinem Platindraht, von der dünne Golddrähte zu den Spannungs- und Stromklemmen am oberen Ende des Thermometers führten. Laut Prüfung im Thermometerlaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ergab sich für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur die Beziehung:

$$\frac{R_t}{R_o} = 1 + 0{,}003961\,09\,t - 0{,}000\,000\,5838\,t^2, \quad (2)$$

worin R_t der Widerstand bei t° C und R_0 = 2,10864 Ohm der Widerstand bei 0° C ist. Die Unsicherheit der Temperaturmessung mit dem Widerstandsthermometer ist bei 100° C ± 0,01° C und beim Schwefelsiedepunkt ± 0,02° C. Eine nach zweijährigem Gebrauch vorgenommene Nachprüfung ergab keinerlei meßbare Veränderungen. Mit diesem Platinthermometer wurden in Verbindung mit einem geeichten Normalwiderstand von 10 Ohm die beiden Thermoelemente im Temperaturbereich von 340–380° C geeicht. Vor jeder größeren Meßreihe wurde eine Nachprüfung der Elemente vorgenommen, eine meßbare Veränderung der Thermoelemente konnte nicht festgestellt werden. Die Unsicherheit der Temperaturbestimmung war demnach höchstens ± 0,02° C.

2. Die Volumenmessung

a) Erste Methode

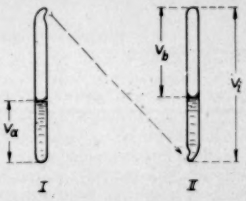
Zunächst wurde versucht, durch Wägungen der Kapillare vor dem Einfüllen des Wassers und nach dem Füllen und Abschmelzen das Wassergewicht sowie das Innenvolumen des Rohres zu bestimmen. Diese Methode erwies sich jedoch als unbrauchbar, da der Quarz beim Abschmelzen einen Gewichtsverlust erlitt, der ein Vielfaches der eingefüllten Wassermenge betrug.

b) Zweite Methode

Die Quarzröhrchen wurden mittels eingefüllten Quecksilbers kalibriert. Zur Bestimmung des Innenvolumens der zugeschmolzenen Röhre wurde der Wasserinhalt zunächst in einem und nach dem Ausmessen (Volumen v_a in Abb. 9) im anderen Ende des Röhrchens kondensiert (Dampfvolumen v_b in Abb. 9). Das Innenvolumen v_i ist dann:

$$v_i = v_a + v_b. \quad (3)$$

Die durch die Abschmelzstelle hervorgerufene Unsicherheit wurde mit diesem Verfahren ausgeschaltet. Auch diese zweite Methode wurde nicht beibehalten, da sie die an die Genauigkeit der Volumenmessungen zu stellenden Anforderungen nicht erfüllen konnte.



$$V_i = V_a + V_b$$

Abb. 9. Volumenmessung (2. Methode).

c) Dritte Methode

Die Kapillaren, deren Innenraum beiderseits in eine Spitze auslief, wurden nach dem Hauptversuch an einem Ende vorsichtig mit einer feinen Korundscheibe abgeschliffen. Der Wasserinhalt wurde im anderen Ende der Kapillare vereinigt und gekühlt, wobei die Erwärmung durch das Schleifen dazu beitrug, daß alles Wasser in dem einen Ende des Röhrchens kondensiert war. Das Abschleifen wurde so lange fortgesetzt, bis unter der Lupe eine haarfeine Öffnung zu erkennen war, worauf das Röhrchen mit Inhalt sofort gewogen wurde. Das Wasser wurde dann unter der Vakuumpumpe durch die feine Öffnung herausverdampft und das Leergewicht bestimmt. Durch Auffüllen des Röhrchens mit reinstem Quecksilber unter der Vakuumpumpe konnte das Innenvolumen der Kapillare berechnet werden. Das gesuchte spezifische Volumen ergab sich unmittelbar aus dem Verhältnis des Innenvolumens zum Wassergewicht unter Berücksichtigung einer durch die Wärme- und Druckdehnung des Rohres bedingten Korrektur (siehe Abschnitt V). Diese Methode lieferte sehr genaue Ergebnisse und wurde deshalb beibehalten.

3. Die Durchführung der Versuche

a) Versuche in Thermostaten

Die gefüllten Kapillaren wurden in die innere Bohrung des elektrischen Ofens gebracht, sodann die durch die Vorversuche festgestellte Heizleistung, die zu der geschätzten Grenztemperatur führen mußte, eingeschaltet und der Temperaturanstieg mit den beiden Thermoelementen verfolgt. Nach etwa 8 Stunden war die gesuchte Temperatur nahezu erreicht, die Temperaturverteilung im Thermostaten war vollkommen ausgeglichen. Nun wurde durch Feinregulierung der Temperaturanstieg so eingestellt, daß er im Mittel etwa 0,1° C und weniger in der Stunde betrug und so die Messung jener Temperatur vorgenommen, bei welcher der Meniskus entweder in einer der Spitzen verschwand oder sich innerhalb des Rohres auflöste. Gemessen wurde nur bei steigendem Temperaturgang, da nur dann vollkommen reproduzierbare Werte erhalten werden konnten, während bei sinkender Temperatur Verzögerungserscheinungen auftraten. Bei kritischen Füllungsgraden flacht sich der Meniskus beim Erwärmen mehr und mehr ab und ist etwa 0,5° C unterhalb der kritischen Temperatur fast eben geworden. In der Wasserphase sind in der Nähe des Meniskus feine Dampfbläschen sichtbar, während aus der Dampfphase feine Wassertröpfchen auf den Meniskus fallen. Bei weiterer Temperatursteigerung hört dieses Spiel um den Meniskus auf, er wird immer feiner und vollkommen eben und scheint sich allmählich von den Kapillarwänden her aufzulösen. Nachdem die scharfe Trennungslinie vollständig verschwunden ist, kann an ihrer Stelle eine breitere Zone beobachtet werden, die je nach der Beleuchtung heller oder dunkler als der übrige Röhrcheninhalt erscheint und auf eine stärkere Dichtedifferenzierung zurückzuführen ist. Nach kurzer Zeit ist auch diese Zone verschwunden und der Röhrcheninhalt völlig homogen geworden. Beim Abkühlen zeigen sich etwa 0,1° C unter der kritischen Temperatur die ersten Inhomogenitäten; etwas unterhalb der Stelle, bei der der Meniskus beim Erwärmen verschwand, fällt plötzlich eine schmale Kondensationszone aus, in deren Mitte der Meniskus als scharfer Strich erscheint. Nachdem das Tröpfchen- und Bläschenspiel um den Meniskus kurze Zeit angedauert hat, tritt Ruhe im Röhrchen ein und der Meniskus beginnt sich bei weiter fallender Temperatur schwach zu krümmen. Der Zusatz von Luft setzt die kritische Temperatur um etwa 0,1° C herab, die Verzögerungserscheinungen beim Abkühlen konnten bei lufthaltigem Wasser nicht beobachtet werden. Schroer (a. a. O.) hat bei seinen Messungen ähnliche Erscheinungen beobachtet.

b) Die Druckversuche

Mittels der Druckpumpe wurde in der Kapillare ein Druck erzeugt, der etwas unter dem zu erwartenden kritischen Druck lag. Dann wurde der elektrische Ofen auf einige Grade über die kritische Temperatur hochgeheizt und Temperaturkonstanz hergestellt. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodiumthermoelement gemessen. Unter ständiger Beobachtung des Meniskus wurde der Druck zunächst mit der Feinregulierung an der Druckpumpe und zuletzt bis zum Verschwinden des Meniskus mit der Druckwaage durch Auflegen von Gewichten gesteigert. Hierbei war es wesentlich schwieriger als bei den Volumenmessungen, den genauen Zeitpunkt des Auslöschens des Meniskus festzulegen, da nachher eine relativ scharf begrenzte Zone mit stärkerem, durch das Temperaturgefälle längs des Rohres hervorgerufenem Dichtegefälle bestehen blieb. Durch geeignete Beleuchtung konnte jedoch das Verschwinden in ein Druckintervall von höchstens $\pm 0{,}08$ kg/cm² eingegrenzt werden. Als Korrekturen an der Druckanzeige der Druckwaage, die im Drucklaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft war, mußten der Luftdruck sowie die Flüssigkeitssäulen zwischen dem Meniskus und der Höhe des Waagenstempels berücksichtigt werden.

V. Die Korrekturen der Volumenmessungen

1. Die Wärmedehnung des Quarzrohres

Nach Scheel [13] gilt für den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten β des Quarzglases zwischen 0 und t° C:

$$10^9\,\beta = 395 + 1{,}282\,t - 0{,}001698\,t^2. \qquad (4)$$

In erster Annäherung wurde daraus der kubische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 3\,\beta$ berechnet und das Innenvolumen V_t der Kapillare aus der Formel:

$$V_t = V_0(1 + \alpha\,t) \qquad (5)$$

erhalten, worin V_0 das Volumen bei 0° C ist.

2. Die Druckdehnung des Rohres

Um die Berechnung durchführen zu können, wird vollkommene Isotropie und ein von der Temperatur unabhängiger Elastizitätsmodul vorausgesetzt. Im folgenden bedeuten:

r_a = Außenradius des Quarzrohres.
r_i = Innenradius des Quarzrohres.
l = Länge des Quarzrohres.
μ = Poissonsche Konstante.
E = Elastizitätsmodul.
p = Innerer Überdruck.
V_0 = Innenvolumen der Röhre bei innerem Überdruck $p = 0$.
V_p = Innenvolumen der Röhre bei innerem Überdruck p.

Unter Annahme unelastischer Endflächen folgt aus bekannten Beziehungen (vgl. z. B. Love [14]) durch Übereinanderlagerung der Längsdehnung und Querkontraktion des Rohres eine Volumendilatation durch den Innendruck p von:

$$\frac{V_p}{V_0} = 1 + \frac{p\,r_i^2}{E\,(r_a^2 - r_i^2)} \times \left[3(1 - 2\,\mu) + 2(1 + \mu)\left(\frac{r_a}{r_i}\right)^2\right]. \qquad (6)$$

Zur numerischen Berechnung wurde der Elastizitätsmodul unabhängig von der Temperatur angenommen und gleich dem von Zimmertemperatur gesetzt. Wegen des hohen, bei 1725° C liegenden Schmelzpunktes des Quarzes sowie der kleinen Wärmedehnung ist diese Annahme gerechtfertigt, denn erfahrungsgemäß ist für Gläser die Abnahme von E mit steigender Temperatur um so kleiner, je höher der Schmelzpunkt und je kleiner der Wärmeausdehnungskoeffizient ist. Nach Schulze [15] wurde E zu 600000 kg/cm² und μ zu 0,26 gewählt. Eine Kapillare von 60 mm Länge, 2 mm lichter Weite und 3 mm Wanddicke erleidet somit unter einem inneren Überdruck von 225 kg/cm² eine Längsdehnung von $0{,}72 \cdot 10^{-3}$ mm und eine Durchmesservergrößerung von $1{,}03 \cdot 10^{-3}$ mm, das Verhältnis V_p/V_0 ist demnach 1,00104.

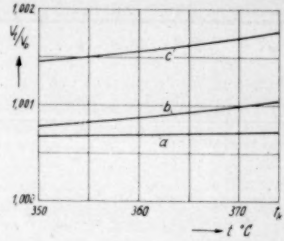


Abb. 10. Korrekturkurven.

In Abb. 10 ist die Gesamtkorrektur (Kurve c), die sich additiv aus der Druck- (Kurve b) und Wärmedehnungskorrektur (Kurve a) zusammensetzt, als Funktion der Temperatur dargestellt. Da die Anteile von Wärme- und Druckdehnung ungefähr gleich groß sind, wird sich die Unsicherheit bei der Berechnung der Druckkorrektur, infolge Nichtberücksichtigung des Einflusses der Kapillarenden auf die Gesamtkorrektur, zunächst nur mit der Hälfte auswirken, ihr Einfluß auf das Volumen kann bei einer maximalen Korrektur von nur 1,76 Promille vernachlässigt werden.

VI. Die Versuchsergebnisse

In der Zahlentafel I sind sämtliche gemessenen und nach Abschnitt V korrigierten Volumenwerte zusammengestellt. Für die kritische

Zahlentafel I

Meßwerte

Wasser		Dampf	
t° C	v' cm³/g	t° C	v'' cm³/g
349,43	1,739	349,11	8,956
355,01	1,809	352,93	8,254
357,54	1,851	353,85	8,100
363,76	1,975	354,43	7,899
364,38	1,988	355,02	7,886
364,98	2,014	358,42	7,253
366,15	2,048	363,94	6,218
366,64	2,076	365,78	5,851
370,23	2,224	370,28	4,888
371,61	2,313	372,25	4,367
371,80	2,332	372,31	4,354
372,90	2,436	373,78	3,781
373,82	2,594	374,05	3,600
373,90	2,614	374,17	3,422
374,01	2,654		

Zahlentafel I (Fortsetzung)

Kritische Werte

t_k° C	v_k cm³/g	Meniskus verschwindet
$374{,}2_4$	3,036	im unteren Drittel
$374{,}2_5$	3,086	in der Mitte
$374{,}2_1$	2,960	fast in der obersten Spitze

Temperatur ergibt sich ein Mittelwert von $374{,}2_3$° C. Eine arithmetische Mittelbildung der gemessenen Werte des kritischen Volumens ist nach Abschnitt VIII, 1 nicht statthaft. Die Bestimmung des wahren kritischen Volumens erfolgte mit Hilfe des empirischen, von Cailletet und Mathias [16] aufgefundenen Gesetzes von der geraden Mittellinie. Diese besagt, daß die arithmetischen Mittelwerte der beiden Phasendichten für gleiche Sättigungstemperaturen auf einer (fast) geraden Linie liegen. Das Verfahren ergab eine kritische Dichte von $0{,}3262_0$ g/cm³ und somit ein kritisches Volumen von $3{,}065_6$ cm³/g. Aus den Druckmessungen wurde ein Mittelwert für den kritischen Druck von $225{,}5_1$ kg/cm² erhalten. Einige Messungen an Mischungen von schwerem (D_2O) und gewöhnlichem Wasser zeigten folgende Ergebnisse: Für die kritische Temperatur von gewöhnlichem Wasser mit 89,0 Proz. D_2O-Gehalt ergab sich der Wert 371,7° C, für das kritische Volumen dieser Mischung der Wert 2,77 cm³/g. Bei 370,5° C besitzt diese Mischung die gleiche Dichte wie gewöhnliches Wasser, während sie, auf gleiche Temperatur bezogen, oberhalb von 370,5° C kleinere, darunter größere Dichte hat als gewöhnliches Wasser. Für den kritischen Druck von Wasser mit 89,0 Proz. D_2O-Gehalt wurde $221{,}9_6$ kg/cm² und mit 71,7 Proz. D_2O-Gehalt der Wert $224{,}0_0$ kg/cm² erhalten. Eine graphische Extrapolation ergab für die kritischen Zustandsgrößen von reinem D_2O:

$$t_k = 371{,}5^\circ\,\mathrm{C}\,,$$
$$p_k = 221{,}5\ \mathrm{kg/cm^2} \quad \text{und} \quad v_k = 2{,}74\ \mathrm{cm^3/g}\,.$$

VII. Ausgleich der beobachteten Volumenwerte

Die in der Zahlentafel I zusammengestellten Meßwerte des spezifischen Volumens wurden schrittweise rechnerisch und graphisch ausgeglichen. In der Zahlentafel II sind die ausgeglichenen Werte für den Bereich von 350° C bis zur kritischen Temperatur von Grad zu Grad wiedergegeben, ferner die zugehörigen Differentialquotienten sowie die aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung:

$$r = AT\,\frac{dp}{dt}\,(v'' - v') \qquad (7)$$

Zahlentafel II

Ausgeglichene Werte

t° C	v' cm³/g	$\left(\frac{dv'}{dt}\right)_s$	v'' cm³/g	$\left(\frac{dv''}{dt}\right)_s$	r cal/g
350	1,745	0,0114	8,793	0,1827	212,8
351	1,757	0,0119	8,611	0,1825	209,4
352	1,769	0,0125	8,428	0,1824	205,9
353	1,782	0,0131	8,246	0,1824	202,2
354	1,795	0,0138	8,063	0,1825	198,4
355	1,810	0,0146	7,881	0,1827	194,5
356	1,825	0,0154	7,698	0,1831	190,4
357	1,840	0,0163	7,515	0,1836	186,2
358	1,857	0,0173	7,331	0,1842	181,8
359	1,875	0,0184	7,146	0,1851	177,2
360	1,894	0,0197	6,960	0,1861	172,4
361	1,914	0,0211	6,774	0,1875	167,4
362	1,936	0,0227	6,585	0,1891	162,2
363	1,960	0,0246	6,395	0,1912	156,6
364	1,986	0,0268	6,203	0,1937	150,8
365	2,014	0,0293	6,008	0,1968	144,7
366	2,045	0,0324	5,809	0,2007	138,1
367	2,079	0,0361	5,606	0,2058	131,1
368	2,117	0,0407	5,397	0,2123	123,5
369	2,161	0,0467	5,181	0,2211	115,2
370	2,211	0,0549	4,954	0,2336	106,1
371	2,272	0,0666	4,711	0,2527	95,7
372	2,347	0,0860	4,444	0,2857	83,4
373	2,450	0,1270	4,127	0,3605	67,8
374	2,650	0,3934	3,630	0,8530	40,4
$374{,}2_3$	3,066	∞	3,066	∞	0

berechneten Verdampfungswärmen. Darin ist $A = \frac{1}{426{,}9}$ kcal/kgm der Wärmewert der Arbeitseinheit. Die Werte für $\frac{dp}{dt}$ wurden den Dampfdrucktafeln von Osborne und Myers [17] entnommen.

VIII. Einige besondere Probleme im Zusammenhang mit den Messungen

1. Der Einfluß der Schwerkraft auf die Dichteverteilung in der Kapillare bei der kritischen Temperatur

Für die kritische Isotherme gilt beim kritischen Druck die Beziehung $\frac{dv}{dp} = \infty$, d h. die Kompressibilität wird unendlich groß. Gouy [18] wies zum erstenmal darauf hin, daß längs einer Flüssigkeitssäule im kritischen Zustand oder in unmittelbarer Nähe desselben durch den hydrostatischen Druck eine erhebliche Dichtedifferenzierung eintreten muß. Im folgenden soll die durch den hydrostatischen Druck in der Nähe des kritischen Zustandes in einer Wassersäule hervorgerufene Dichteverteilung

berechnet werden, wobei von der van der Waalsschen Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad (8)$$

ausgegangen werden soll. Für den kritischen Zustand, bei welchem die 3 Volumenwurzeln der Gleichung (8) zusammenfallen müssen, gelten die Beziehungen:

$$b = \frac{v_k}{3}, \quad a = 3 p_k v_k^2 \quad \text{und} \quad R = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_k v_k}{T_k}, \qquad (9)$$

woraus a, b und R berechnet werden können. Von der Volumen- und Temperaturabhängigkeit von a und b [19] soll bei dieser mehr qualitativen Rechnung abgesehen werden. Für ein v_k benachbartes Volumen v soll gelten:

$$v = v_k + \Delta v = v_k \left(1 + \frac{\Delta v}{v_k}\right) \qquad (10)$$

und

$$p = p_k + \Delta p. \qquad (11)$$

Ausgehend vom kritischen Niveau wird für

$$\frac{\Delta v}{v_k} = \pm 0{,}005, \quad \pm 0{,}01, \quad \pm 0{,}015 \ldots \text{usw.}$$

aus der Zustandsgleichung das zugehörige Δp berechnet. Die Höhe h, bezogen auf das kritische Niveau als Nullfläche, auf der sich das Volumen um $\frac{\Delta v}{v_k}$ ändert, folgt aus

$$h = \int_p^{p_k} v \, dp; \qquad (12)$$

durch Kombination mit Gleichung (10) ergibt sich für $p < p_k$:

$$h = v_k \left(p_k - p + \int_p^{p_k} \frac{\Delta v}{v_k} \, dp\right) \qquad (13)$$

und für $p > p_k$:

$$h = v_k \left(p - p_k - \int_p^{p_k} \frac{\Delta v}{v_k} \, dp\right). \qquad (14)$$

Das Integral $\int_p^{p_k} \frac{\Delta v}{v_k} \, dp$ wurde graphisch ermittelt.

In Abb. 11 sind die nach den Gleichungen (13) und (14) ermittelten Höhen h in mm aufgetragen, dabei bezieht sich die Kurve a auf positive Werte von h und $\frac{\Delta v}{v_k}$ und die Kurve b auf die entsprechenden negativen Werte. Abb. 12 zeigt den Verlauf des Verhältnisses der mittleren Dichte γ_m im Rohr zur kritischen Dichte γ_k, in Abhängigkeit von der Höhe, auf welcher der Meniskus verschwindet. Danach ist bei der

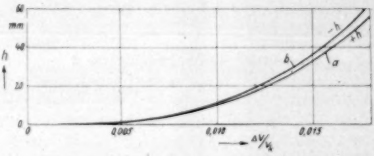


Abb. 11. Berechnung von h aus der Zustandsgleichung bei angenommenen Werten für $\Delta v/v_k$.

kritischen Temperatur in einer Kapillare von 60 mm Länge die mittlere Dichte, wenn das Verschwinden des Meniskus in der unteren Spitze der Kapillare beobachtet wird, um rund 2,6 Proz. kleiner, als wenn der Meniskus in der oberen Spitze der Kapillare verschwindet; die mittlere Dichte wird der kritischen Dichte gleich, wenn der Meniskus etwa 0,5 mm über der Mitte der Kapillare verschwindet. Da nur 3 Versuchspunkte bei der kritischen Temperatur vorlagen,

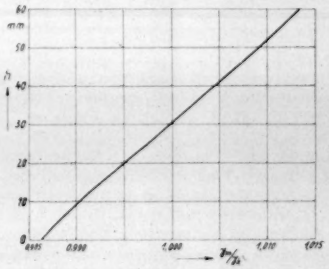


Abb. 12. γ_m/γ_k in Abhängigkeit vom kritischen Niveau.

war eine quantitative Bestätigung der Berechnung durch die Versuchsergebnisse nicht zu erlangen; doch liegen die beobachteten Abweichungen zweifellos in der von der Rechnung geforderten Richtung. Ferner darf nicht erwartet werden, daß die van der Waalssche Gleichung mit konstantem a und b die Zustandsgrößen des Wassers im kritischen Gebiet genau wiedergibt.

2. Einfluß von Temperaturdifferenzen auf die mittlere Dichte

Die Grundlage für diese Berechnung war wieder die van der Waalssche Zustandsgleichung. Die zu einer Temperaturänderung ΔT gehörige Änderung Δv des Volumens wurde diesmal unter Vernachlässigung des Schwereeinflusses berechnet. Aus der Gleichung der kritischen Isobare:

$$\left[p + \frac{a}{(v+\Delta v)^2}\right](v+\Delta v-b) = R(T+\Delta T) \quad (15)$$

erhält man durch Einsetzen der Beziehungen (9) für die Volumenänderung Δv:

$$\Delta v^3 - 8b\frac{\Delta T}{T_k}\Delta v^2 - 48b^2\frac{\Delta T}{T_k}\Delta v - 72b^3\frac{\Delta T}{T_k} = 0\,. \quad (16)$$

Die größten Abweichungen zwischen dem gemessenen mittleren Volumen und dem wahren kritischen Volumen ergeben sich für die in Abb. 13 Fall 1 und 2 dargestellten Temperaturverteilungen und sind für verschiedene Temperaturdifferenzen ΔT in der Zahlentafel III zusammengestellt.

Zahlentafel III

$\pm\Delta T$° C	0,001	0,01	0,02	0,04	0,05
$\pm\Delta v$ in Proz.	0,8	1,8	2,2	2,8	3,0

Im Fall 3 der Abb. 13 eliminieren sich die Temperatureinflüsse, während der Fall 4 nicht möglich ist, da die Flüssigkeit bei $T > T_k$ nicht bestehen kann und im kälteren Teil der Kapillare kondensieren würde. Wegen des Verschwindens der Oberflächenspannung sowie des endlichen Zähigkeitswertes [20] würde somit ein dauernder Temperaturausgleich durch Konvektionsströme innerhalb der Kapillare stattfinden. Wie aus Zahlentafel III hervorgeht, können durch Temperaturunterschiede recht erhebliche Fehler verursacht werden; um diese nach Möglichkeit auszuschalten, wurden die Temperaturdifferenzen im Thermostaten durch sorgfältige Abstimmung der Hauptheizung und der Hilfsheizungen auf ein Mindestmaß herabgedrückt und Temperatursteigerungen so langsam vorgenommen, daß sich in der Kapillare zu jeder Zeit das thermische Gleichgewicht einstellen konnte.

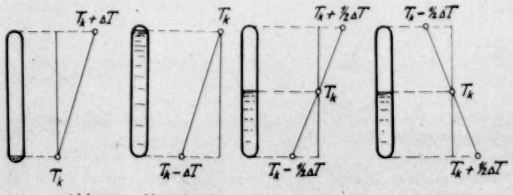


Abb. 13. Verschiedene Temperaturverteilungen.

3. Der Einfluß der Löslichkeit des Quarzes auf die Volumenmessungen

a) Die Löslichkeit von Quarz im Wasser

Aus der großen Zahl von Untersuchungen über die Löslichkeit des Quarzes in Wasser [21 bis 27] sowie aus eigenen Messungen muß geschlossen werden, daß im kritischen Gebiet des Wassers bis zu 1 g Quarz in 1000 g Wasser in Lösung gehen, wobei zunächst unentschieden blieb, ob eine echte oder eine kolloidale Lösung vorlag.

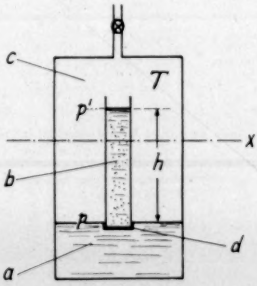


Abb. 14. Schema zur Berechnung des osmotischen Druckes. a = reines Lösungsmittel. b = Lösung. c = Dampf des reinen Lösungsmittels. d = halbdurchlässige Membran.

b) Berechnung der Dampfdruckerniedrigung

Da der Wasserdampf im kritischen Gebiet keineswegs dem idealen Gasgesetz gehorcht, können die gebräuchlichen Formeln für die Dampfdruckverminderung nicht verwendet werden. In Abb. 14 sei a das reine Lösungsmittel, b die Lösung, die vom Lösungsmittel durch eine halbdurchlässige Membran d getrennt ist und c der Dampf des reinen Lösungsmittels. Unmittelbar über dem reinen Lösungsmittel

herrscht der zur Temperatur T des Systems gehörige Sättigungsdruck p, der Druck nimmt nach obenhin ab und über der Lösung herrscht ein um die Dampfsäule von der Höhe h verminderter Druck p'. Es gilt somit:

$$p - p' = \int_0^h \gamma_d \, dh \,, \tag{17}$$

worin γ_d die Dampfdichte bedeutet, die eine Funktion des Druckes zwischen den Grenzen p und p' ist. Der osmotische Druck P der Lösung ist gleich dem Gewicht der Lösungssäule von der Höhe h, also:

$$P = \int_0^h \gamma_l \, dh \approx \int_0^h \gamma_\beta \, dh \,, \tag{18}$$

darin ist γ_l die Dichte der Lösung, die mit großer Annäherung, da nur sehr verdünnte Lösungen betrachtet werden, gleich der Dichte γ_β des reinen Lösungsmittels gesetzt werden soll. Die Abhängigkeit von γ_β vom Druck ist in den Grenzen p' und $p' + P$ zu berücksichtigen. Sind in 1 kg Lösungsmittel n Mole gelöst, so gilt nach van't Hoff für den osmotischen Druck:

$$P = nRT\gamma_\beta \,. \tag{19}$$

Aus den Gleichungen (17) bis (19) kann bei bekannter molarer Konzentration n zunächst die Höhe h und dann die Dampfdruckverminderung $p - p'$ berechnet werden.

c) Bestimmung der molaren Konzentration n

Nach verschiedenen Untersuchungen [28 bis 31] kann festgestellt werden, daß Quarz im Wasser in Form von kolloidaler Kieselsäure in Lösung geht und daß diese kolloidale Kieselsäure ein sehr hohes, in der Größenordnung von 25000 liegendes Molekulargewicht aufweist. Mit diesem Molekulargewicht ergibt sich aus der beobachteten Löslichkeit von 1 g Quarz auf 1000 g Wasser eine molare Konzentration von 0,00004 Mol/kg.

d) Berechnung der Volumenkorrektur

Im folgenden sollen in erster Annäherung die vorkommenden ersten Differentialquotienten für die Lösung gleich denen für das reine Wasser gesetzt werden. Bei den Messungen des Dampfvolumens befindet sich in der Kapillare Wasserdampf, der um den Betrag $\Delta t°$ C überhitzt ist. Diese Erhöhung der Sättigungstemperatur („Siedepunktserhöhung") wurde aus der berechneten Dampfdruckerniedrigung $p - p'$ und aus der bekannten Sättigungsdruckkurve für Wasser ermittelt. Das wahre spezifische Volumen v'' des Dampfes wurde aus dem gemessenen Volumen v_g'' nach der Formel:

$$v'' = v_g'' - \Delta t \left(\frac{dv}{dt}\right)_p \tag{20}$$

berechnet. Für das spezifische Volumen des Wassers v' ergab sich aus einer ähnlichen Überlegung heraus die Beziehung:

$$v' = v_g' - (p - p') \left(\frac{dv}{dp}\right)_t \,. \tag{21}$$

Für $t = 374°$ C ergibt sich aus den Gleichungen (17) bis (19) eine Dampfdruckerniedrigung von 0,00061 kg/cm² und daraus eine Erhöhung der Sättigungstemperatur von 0,00022° C. Aus den Gleichungen (20) und (21), worin die Differentialquotienten z. B. aus den Dampftabellen von Knoblauch und Mitarbeitern [32] ermittelt werden können, ergeben sich Volumenkorrekturen, die weniger als 0,1 Promille des gemessenen Volumens betragen. Bei der kritischen Temperatur wird sowohl $\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$ als auch $\left(\frac{dv}{dp}\right)_t$ unendlich groß und damit müßte auch die Erhöhung der Temperatur durch den gelösten Stoff unendlich groß werden. Bei den obigen Ableitungen ist die Annahme gemacht, daß der gelöste Quarz nicht in die Dampfphase des Lösungsmittels übergeht. Diese Voraussetzung trifft bei der kritischen Temperatur sicher nicht zu, sondern es muß auf Grund theoretischer und experimenteller Untersuchungen von Hannay und Hogarth [33], Caubet [34] und Centnerszwer [35] geschlossen werden, daß der gelöste Stoff bei der kritischen Temperatur in beiden Phasen des Lösungsmittels in gleicher Konzentration vorhanden ist. Die Gesetze der Siedepunktserhöhung dürfen daher nicht auf die kritische Temperatur übertragen werden, denn danach müßte eine Lösung die gleichen kritischen Zustandsgrößen wie das Lösungsmittel aufweisen, da der gelöste Stoff in beiden Phasen in gleicher molekularer Konzentration vorhanden ist und somit der osmotische Druck zu Null wird. Man hat vielmehr das System als ein Zweistoffsystem Wasser-Quarz aufzufassen, über dessen kritische Zustandsgrößen nichts ausgesagt werden kann, da weder eine allgemeingültige, theoretisch begründete Mischungsregel besteht, noch die kritischen Zustandsgrößen des Quarzes bekannt sind.

Aus den vorhergehenden Rechnungen und Betrachtungen wurde der Schluß gezogen, daß eine Korrektur der gemessenen Volumenwerte wegen der Löslichkeit des Quarzes nicht notwendig ist und daß die Veränderung der kritischen Zustandsgrößen des Wassers wegen der kleinen molaren Konzentrationen des gelösten Quarzes ebenfalls innerhalb der Versuchsgenauigkeit zu vernachlässigen ist.

IX. Vergleich mit fremden Ergebnissen

Die in der Einleitung erwähnten Untersuchungen Callendars, die für die kritischen Zustandsgrößen $t_k = 380{,}5°$ C, $v_k = 2{,}65$ cm³/g und $p_k = 256{,}6$ kg/cm² ergaben, konnten durch die vorliegenden Messungen in keiner Weise bestätigt werden; es wurden nicht die geringsten Anzeichen beobachtet, woraus sich eine Erklärung für die Ergebnisse Callendars hätte ableiten lassen.

Ebenfalls nach der optischen Beobachtungsmethode fand Schroer für die kritische Temperatur $374{,}20 \pm 0{,}20°$ C, was durch meine Messungen bestätigt wird. Ferner beobachtete er das Eintreten des kritischen Zustandes unabhängig vom Füllvolumen innerhalb der Grenzen von 2,56–3,57 cm³/g, während meine Messungen eine Volumunabhängigkeit von höchstens ± 3 Proz. des mittleren kritischen Volumenwertes ergaben. Diese Volumunabhängigkeit sowie viele andere in der Literatur beschriebenen Beobachtungen, die im scheinbaren Widerspruch zu der klassischen Kontinuitätstheorie für den kritischen Zustand stehen, sind wohl zum größten Teil auf kleine Temperaturunterschiede und Verunreinigungen und darauf, daß die Einstellung des thermischen Gleichgewichts nicht abgewartet wurde, zurückzuführen.

Smith und Keyes [36] maßen Isothermen des Wassers zwischen 30 und 374° C, und zwar in dem hier untersuchten Temperaturgebiet bei 350, 360, 370 und 374° C. Sie stellten für die Isothermen ein System empirischer Gleichungen auf und bestimmten daraus die Sättigungsvolumina; dabei betrugen die Extrapolationen auf Sättigung bei 350° C 1,3 Proz., 360° C 2,5 Proz., 370° C 8 Proz. und 374° C 20 Proz. von dem letzten in Nähe der Sättigungslinie gemessenen Volumenwert. Die auf meine Werte bezogenen prozentualen Abweichungen Δv der amerikanischen Werte, die durchweg höher liegen, zeigt die Zahlentafel IV.

Zahlentafel IV

t° C	350	360	370	374
Δv in Proz.	0,1	0,7	1,4	8,1

Die erhebliche Abweichung bei 374° C ist vor allem darauf zurückzuführen, daß Smith und Keyes bei ihren Extrapolationen eine kritische Temperatur von 374,11° C zugrunde legen, während meine Messungen $374{,}2_3$° C ergaben. Über die Wahl des Wertes 374,11 schreiben Keyes, Smith und Gerry [37]: „Wir zweifeln, daß der Wert besser ist als auf $\pm 0{,}1$° C, wegen der der Bestimmungsmethode anhaftenden Unempfindlichkeit. Der wahre Wert wird wahrscheinlich etwas höher liegen, aber alle bis jetzt gemachten Erfahrungen zeigen an, daß er bestimmt nicht tiefer liegt."

Osborne, Stimson und Ginnings [38] haben aus kalorimetrischen Messungen das spezifische Volumen des Wasserdampfes berechnet. Die Übereinstimmung mit meinen Werten ist sehr gut, denn ihre Werte liegen bei 350° C um 0,1 Proz. höher, bei 360° C um 0,3 Proz. tiefer und bei 370° C nur um 0,1 Proz. tiefer als meine Werte.

Aus Isochorenmessungen extrapolierte Werte für gesättigten Dampf haben Keyes, Smith und Gerry [39] angegeben. Die prozentualen Abweichungen dieser Werte, die durchweg höher liegen als meine Werte, sind in Zahlentafel V zusammengestellt.

Zahlentafel V

t° C	350	360	370	372	374
Δv in Proz.	0,1	0,3	2,8	3,7	1,8

Ihren Werten über 350° C schreiben Keyes und Mitarbeiter keine große Genauigkeit zu.

Riesenfeld und Chang [40] haben die kritischen Daten von leichtem und schwerem Wasser und das Dichtetemperaturdiagramm untersucht. Sie finden für die kritische Temperatur von schwerem Wasser 371,5° C, was auch meine Messungen ergeben haben. Ihre Berechnung, die für den kritischen Druck des schweren Wassers einen Wert ergibt, der praktisch dem von leichtem Wasser gleich ist, steht in Widerspruch zu meinen Messungen, wonach der kritische Druck von schwerem Wasser um 4,0 kg/cm² niedriger ist als der von leichtem Wasser. Die von Riesenfeld und Chang bestimmten Dichtewerte weichen von meinen Meßergebnissen zum Teil recht erheblich ab, wohl vor allem deshalb, weil sie lufthaltiges Wasser verwendeten und ihre Methode der Ausmessung der Kapillaren mittels Maßstab und Lupe zu ungenau ist; auffällig ist ferner die von ihnen angegebene hohe Korrektur für die Wärmeausdehnung des Quarzes von 1,7 Proz., während meine Berechnungen im Maximum nur etwa 0,7 Promille ergaben.

Endlich sind in der Zahlentafel VI die von mir berechneten Verdampfungswärmen mit den gemessenen Werten von Jakob und Fritz [41], den ausgeglichenen Meßwerten von Koch [42]

Zahlentafel VI

Verdampfungswärme des Wassers [kcal/kg]

t° C	Jakob u. Fritz	Koch	Osborne u. a.	Keyes u. a.	Eck
350	215,3	213,1	212,9	213,1	212,8
355	—	194,1	—	—	194,5
360	171,8	171,8	171,3	173,0	172,4
365	145,9	144,2	—	—	144,7
370	—	—	104,7	—	106,1

und Osborne, Stimson und Ginnings (a. a. O.) und den berechneten Werten von Keyes, Smith und Gerry [39] verglichen.

X. Zusammenfassung

Die spezifischen Volumina von gesättigtem Wasser und Wasserdampf wurden im Temperaturbereich von 350° C bis zur kritischen Temperatur, die zu 374,2$_3$ bestimmt wurde, mittels einer direkten Methode gemessen; als kritisches Volumen wurde der Wert 3,065$_6$ cm³/g erhalten. Die Meßergebnisse wurden ausgeglichen und zusammen mit thermodynamisch berechneten Werten der Verdampfungswärme in einer Zahlentafel von 350° C bis zur kritischen Temperatur für runde Temperaturwerte mitgeteilt. In einer zweiten Apparatur wurde der kritische Druck des Wassers zu 225,5$_1$ kg/cm² bestimmt.

Für die kritischen Zustandsgrößen von schwerem Wasser wurden aus den Messungen an leichtem Wasser und an Mischungen von leichtem und schwerem Wasser die folgenden Werte gefunden:

$$t_k = 371{,}5^\circ\,\mathrm{C},$$

$$v_k = 2{,}74\ \mathrm{cm^3/g} \quad \text{und} \quad p_k = 221{,}5\ \mathrm{kg/cm^2}.$$

Weiter wurden die Einflüsse der Schwerkraft, von Temperaturunterschieden und von der Löslichkeit des Quarzes in Wasser auf die Volumenmessungen in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur untersucht.

Schließlich sei erwähnt, daß ein Teil der Versuchsergebnisse auf der 3. Internationalen Dampftafelkonferenz in New York im September 1934 vorlag und bei der Aufstellung der neuen internationalen Rahmentafeln für Wasserdampf [43] mitbenutzt wurde.

Literaturverzeichnis und Bemerkungen

1) H. L. Callendar, Engineering **126**, 530, 1928; **127**, 546, 1929; Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 460, 1928.
2) J. Traube und G. Teichner, Ann. d. Phys. (4) **13**, 620, 1904.
3) L. Holborn und A. Baumann, Ann. d. Phys. (4) **31**, 945, 1910.
4) H. Rassow, Zeitschr. f. anorg. Chem. **114**, 117, 1920.
5) E. Schroer, Zeitschr. f. phys. Chem. **129**, 79, 1927.
6) J. E. Verschaffelt, Com. Phys. Lab. Leiden, Suppl. **10**, 1904; J. Traube, Verh. dtsch. phys. Ges. **15**, 1219, 1913; P. Hein, Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 385, 1914; W. Jacyna, Zeitsch. f. Phys. **97**, 669, 1935.
7) Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. (3) **21**, 127, 178, 1822; **22**, 140, 1823; **23**, 410, 1824.
8) Zusammenstellung der Beobachtungsmethoden siehe z. B.: E. Mathias, Le point critique des corps purs. Paris 1904; K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. 2. Aufl., Bd. 1, S. 587. Stuttgart 1928.
9) M. Altschul, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 577, 1893.
10) Die sehr temperaturbeständigen Glasscheiben aus Zink-Kron ZK 7 wurden von der Firma Schott u. Gen., Jena, hergestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
11) Der Isolierkörper wurde von der Firma Rheinhold u. Co. freundlicherweise angefertigt und überlassen.
12) Von Herrn Dr. Moser an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt hergestellt und freundlichst überlassen.
13) K. Scheel, Zeitschr. f. Instr. **38**, 98, 1918.
14) B. A. E. H. Love, Theorie der Elastizität. 2. Aufl. übersetzt von Timpe. Leipzig 1907.
15) F. A. Schulze, Ann. d. Phys. (4) **14**, 384, 1904.
16) L. Cailletet und E. Mathias, Compt. rend. **102**, 1202, 1886; **104**, 1563, 1887.
17) N. S. Osborne und C. H. Myers, Bur. of Stand. Journ. of Res. **13**, 1, 1934.
18) G. Gouy, Compt. rend. **115**, 720, 1892.
19) Vgl. z. B. van Laar, Die Zustandsgleichung. Leipzig 1923.
20) Literatur bei J. Batschinski, Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 643, 1913.
21) J. Fuchs, Lieb. Ann. d. Chem. **82**, 119, 1852.
22) C. Struckmann, Lieb. Ann. d. Chem. **94**, 337, 1855.
23) Pfaff, Allgemeine Geologie als exakte Wissenschaft. 1873, S. 311.
24) G. Spezia, Atti Accad. Torino **31**, 196, 1895.
25) F. Seemann, Zeitschr. f. analyt. Chem. **44**, 343, 1905.
26) V. Lenher und H. B. Merrill, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2630, 1917.
27) J. W. Gruner, Economic Geology (Univ. Minnesota) **25**, 697, 1930.
28) G. Bruni und N. Pappada, Atti Linc. (5) **9**, 354, 1900.
29) F. Mylius und E. Groschuff, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 116, 1906.
30) G. Hägg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **155**, 21, 1926.
31) W. Pauli und E. Valko, Koll. Zeitschr. **38**, 289, 1926.
32) O. Knoblauch, E. Raisch, H. Hausen und W. Koch, Tabellen und Diagramme für Wasserdampf, München und Berlin 1932.
33) J. B. Hannay und J. Hogarth, Proc. Roy. Soc. London **30**, 178, 1880.
34) F. Caubet, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 289, 1902.
35) M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 427, 1906.
36) L. B. Smith und F. G. Keyes, Proc. Amer. Acad. Arts and Sciences **69**, 285, 1934.
37) F. G. Keyes, L. B. Smith und H. T. Gerry, Proc. Amer. Acad. Arts and Sciences **69**, 137, 1934.
38) N. S. Osborne, H. F. Stimson und D. C. Ginnings, Mech. Engineering **57**, 162, 1935.
39) F. G. Keyes, L. B. Smith und H. T. Gerry, Mech. Engineering **57**, 164, 1935; Proc. Amer. Acad. **70**, 319, 1936.
40) E. H. Riesenfeld und T. L. Chang, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **28**, 408, 1935; **30**, 61, 1935.
41) M. Jakob und W. Fritz, Physik. Zeitschr. **36**, 651, 1935.
42) W. Koch, Forschung a. d. Geb. d. Ing.-Wes. **5**, 257, 1934.
43) VDI-Zeitschr. **79**, 1359, 1935.

Berlin, im Dezember 1938.

(Eingegangen 7. Dezember 1938)

Banden in der Massenspektrographie

Von J. Mattauch und H. Lichtblau

Mit Tafel II und III

Einleitung

Eine bisher wenig beachtete Erscheinung in der Massenspektrographie sind die Thomsonschen Sekundärstrahlen[1]) sowie die Astonschen Banden[2]). Die Entstehung beider wird gefördert durch starke Intensität der zugehörigen Primärstrahlen sowie durch schlechtes Vakuum.

a) Sekundärstrahlen. Diese äußern sich durch diffuse Streifen, die sich auf der photographischen Platte vom Auftreffpunkt der ungeladenen Strahlen zu den Stellen größter Intensität auf den Parabeln hinziehen. Bei der Parabelmethode sind elektrisches und magnetisches Feld an derselben Stelle und die Feldvektoren parallel. Thomson bewies durch eingehende Versuche, daß die Streifen durch Teilchen hervorgerufen werden, die nur einen Teil des Feldes in geladenem Zustand zurückgelegt haben, die sich also im Feld, und zwar, wie er meint, durch Zusammenstoß mit Elektronen umladen. In Massenspektrographen, die nach Art des Astonschen aus zwei getrennten Feldern bestehen, deren Feldrichtungen aufeinander normal sind, werden nach dem elektrischen Feld Teilchen eines bestimmten, durch eine Blende begrenzten, engen Energieintervalles in der Umgebung von $\frac{M}{n} v^2 = \text{const}$ ausgesiebt, wo M die Masse des Teilchens in Isotopengewichtseinheiten, n den Ionisationsgrad und v die Geschwindigkeit bedeuten. Da im Magnetfeld H der Radius der Kreisbahn $a = \frac{M v c}{n e H}$ ist, ist $a^2 = K \frac{M}{n}$, wo in $K = \text{const} \cdot \frac{c^2}{e^2 H^2}$ alle Konstanten zusammengefaßt sind. Umladungen, die entlang der Bahn in den Feldern stattfinden, tragen lediglich zum allgemeinen Schleier bei. Findet jedoch eine Umladung eines Teilchens, das das elektrische Feld mit $n_0$facher Ladung bereits passiert hat, vor dem Magnetfeld, also auf dem Wege zwischen den beiden Feldern — im sog. Zwischenstück — auf $n_1$fache Ladung statt, dann ist sein Auftreffpunkt auf die Platte wieder leicht anzugeben, wenn man von Änderungen seiner Richtung und Geschwindigkeit während des Umladungsvorganges sowie Änderungen der Bewegungsrichtung durch ein etwa vorhandenes Streufeld des Magneten absieht. Da jetzt $\frac{M}{n_0} v^2 = \text{const}$ und $a = \frac{M}{n_1} \frac{v c}{e H}$ ist, wird $a^2 = K \cdot \frac{M n_0}{n_1^2}$; das Teilchen kommt auf der Massenskala zur Masse $\frac{M n_0}{n_1^2}$. Dempster[1]) beobachtete z. B. folgende Umladung im Zwischenstück: $Pd^{6+} \rightarrow Pd^{3+}$. Die Gruppe der Pd-Isotopen kommt dann nach dem oben Gesagten zur $6/3^2 = 2/3$fachen Masse und wird von Dempster zu Präzisionsbestimmungen der Ga-Isotopen verwendet.

b) Banden. Das sind mehr oder weniger breite verwaschene Flecke, deren Schwerpunkte im allgemeinen bei nicht ganzzahligen Massen liegen. Aston beobachtete zwei solche Banden, nämlich bei den Massen von rund $^1/_2$ und $5^1/_7$. Er konnte sie als Dissoziation der beiden Molekeln H_2 und CO im Zwischenstück: $H_2^+ \rightarrow H^+ + H$ und $CO^+ \rightarrow C^+ + O$ erklären. Unter denselben vereinfachenden Annahmen wie oben gilt nämlich für ein Teilchen, das das elektrische Feld mit der Masse M_0 ($n = 1$) passiert hat und das Magnetfeld mit der Masse M_1 betritt, $M_0 v^2 = \text{const}$ und $a = M_1 \frac{v c}{e H}$, somit $a^2 = K \frac{M_1^2}{M_0}$. Das Teilchen täuscht die Masse $\frac{M_1^2}{M_0}$ vor. Wie Aston bemerkt, ist das Auftreten beider Banden mit der Gegenwart von abnorm starken Linien für H_2 und CO bei schlechtem Vakuum verbunden. Aston schließt, daß die Dissoziation durch Zusammenstoß mit restlichen Gasmolekeln verursacht wird, wodurch die Partikeln eine Geschwindigkeitsverteilung nach Größe und Richtung erhalten; daher bildet sich eine Bande und nicht eine Linie aus. Er beobachtete jedoch, daß der Schwerpunkt jeder Bande einer ungefähr 3 Proz. größeren als der theoretisch berechneten Masse entspricht. Kürzlich haben Bainbridge und Jordan[2]) das Auftreten der $5^1/_7$-Bande festgestellt, indem sie das Vakuum durch Gaszufuhr im Zwischenstück verschlechterten. Nach ihren Messungen tritt der Schwerpunkt der Bande genau am berechneten Ort auf. Die Bande bei $9^1/_7$ ($CO^+ \rightarrow O^+ + C$) wurde bisher nicht beobachtet, woraus Aston schließt, daß bei der Dissoziation von CO^+ die positive Ladung lieber vom C- als vom O-Atom zurückgehalten wird.

Im doppelfokusierenden Massenspektrographen[3]) ist die nutzbare Lichtstärke und damit auch die Strahlintensität im Zwischenstück

1) J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity and their Application to Chemical Analyses, S. 32, Longmans, Green 1933.
2) F. W. Aston, Mass-Spectra and Isotopes, S. 60, E. Arnold & Co., London 1933.

1) A. J. Dempster, Phys. Rev. **53**, 64, 1938.
2) K. T. Bainbridge und E. B. Jordan, Phys. Rev. **51**, 595, 1937.
3) J. Mattauch und R. Herzog, Zeitschr. f. Phys. **89**, 786, 1934.

bedeutend größer; deshalb sind solche Effekte sehr leicht zu beobachten und es wurde darüber zum Teil schon berichtet[1]). Wir hatten kürzlich Gelegenheit, eine Anzahl Platten zu photometrieren[2]) und auszumessen und wollen im folgenden unsere Ergebnisse zusammenstellen. Da schließlich Dissoziation und Umladung im Zwischenstück zusammen auftreten können, wollen wir beide Vorgänge in eine Formel fassen, indem wir schreiben:

$$M_B = \frac{M_1^2 \cdot n_0}{M_0 \cdot n_1^2} . \qquad (1)$$

Damit errechnet sich die der Bande massenspektrographisch zuzuordnende Masse M_B aus der ursprünglich $n_0$fach geladenen Molekel von der Masse M_0 und dem $n_1$fach ionisierten Spaltprodukt von der Masse M_1. Tritt nur Umladung ohne Dissoziation auf, dann ist $M_1 = M_0$ [bis auf die $(n_1 - n_0)$fache Elektronenmasse], während bei Dissoziation ohne Umladung $n_1 = n_0$ (= 1 in allen vorliegenden Fällen) wird.

Dissoziation

Tabelle I enthält die bisher beobachteten Banden. Die Kolonne „Prozeß" gibt den Molekelzerfall an, während unter M_B der nach Gleichung (1) mit Hilfe der abgerundeten Massenzahlen für M_0 und M_1 errechnete Ort der Bande auf der Platte steht. Außer den beiden bekannten Banden gelangte eine Reihe neuer Dissoziationen zur Beobachtung. Analog dem Astonschen Prozeß $H_2^+ \rightarrow H^+ + H$ wurde auch der Zerfall der Elementmoleküle HD, und zwar auf beide möglichen Arten sowie von N_2 und O_2 beobachtet. CO zerfällt sowohl in dem von Aston angegebenen Sinne, als auch so, daß O die Ladung zurückbehält; ferner wurden von CO_2 und H_2O fast alle Zerfallsmöglichkeiten festgestellt. Auch von so schweren Molekeln wie BrH und JCl beobachteten wir Dissoziationen, wenn der Primärstrahl genügende Intensität besaß. Von den aliphatischen Verbindungen traten bei der C_1-Gruppe nahezu alle denkbaren Zerfallsmöglichkeiten auch tatsächlich auf und bei der C_2-Gruppe diejenigen der ersten Glieder.

a) Lage der Maxima. Beim doppelfokusierenden Massenspektrographen steht der Radius a der Magnetfeldbahn mit der Koordinate ϱ, die den Abstand der Linie vom Eintrittspunkt O des

Tabelle I
Dissoziationsbanden

Prozeß	M_B	Prozeß	M_B
$H_2^+ \rightarrow H^+ + H$	$1/2$	$CH^+ \rightarrow C^+ + H$	$11^1/_{13}$
$HD^+ \rightarrow H^+ + D$	$1/3$	$CH_2^+ \rightarrow CH^+ + H$	$12^1/_{14}$
$HD^+ \rightarrow D^+ + H$	$1^1/_2$	$CH_2^+ \rightarrow C^+ + 2H$	$10^2/_7$
$N_2^+ \rightarrow N^+ + N$	7	$CH_3^+ \rightarrow CH_2^+ + H$	$13^1/_{15}$
$O_2^+ \rightarrow O^+ + O$	8	$CH_3^+ \rightarrow CH^+ + 2H$	$14^4/_{15}$
		$CH_3^+ \rightarrow C^+ + 3H$	$9^9/_5$
$CO^+ \rightarrow C^+ + O$	$5^1/_7$	$CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H$	$14^1/_{16}$
$CO^+ \rightarrow O^+ + C$	$9^1/_7$	$CH_4^+ \rightarrow CH_2^+ + 2H$	$12^1/_4$
$CO_2^+ \rightarrow O^+ + CO$	$5^9/_{11}$	$CH_4^+ \rightarrow CH^+ + 3H$	$10^8/_{16}$
$CO_2^+ \rightarrow CO^+ + O$	$17^9/_{11}$		
$CO_2^+ \rightarrow C^+ + 2O$	$3^3/_{11}$	$C_2H^+ \rightarrow C_2^+ + H$	$23^1/_{25}$
		$C_2H_2^+ \rightarrow C_2H^+ + H$	$24^1/_{26}$
$H_2O^+ \rightarrow OH^+ + H$	$16^1/_{18}$	$C_2H_2^+ \rightarrow C_2^+ + 2H$	$22^2/_{13}$
$H_2O^+ \rightarrow O^+ + 2H$	$14^2/_9$	$C_2H_3^+ \rightarrow C_2H_2^+ + H$	$25^1/_{27}$
		$C_2H_3^+ \rightarrow C_2H^+ + 2H$	$23^4/_{27}$
$H^{79}Br^+ \rightarrow {}^{79}Br^+ + H$	$78^1/_{80}$		
$^{127}JCl^+ \rightarrow {}^{127}J^+ + Cl$	~ 99		

Mittelstrahles in das Magnetfeld mißt, in der Beziehung $a = \varrho \cdot \sin \varphi$[1]). Die Verlängerung der Platte geht durch den Punkt O und wird von den Strahlen unter dem Winkel $\varphi = 45°$ getroffen. Die Massenskala ist daher durch die einfache Formel gegeben:

$$M = k \cdot \varrho^2 , \qquad (2)$$

wo in k sämtliche Konstanten zusammengefaßt sind.

Wie der eine von uns[2]) bereits feststellte, wird eine Verschiebung des Bandenschwerpunktes gegenüber dem durch Gleichung (1) bestimmten Ort, wie sie Aston beobachtete, dann erfolgen, wenn das Magnetfeld nicht vollständig abgeschirmt ist. Diese Verschiebung durch das Streufeld des Magneten im Zwischenstück ist gegeben durch:

$$\Delta\varrho = \frac{1}{H_0 \sin\varphi}\left(1 - \frac{n_0 M_1}{n_1 M_0}\right)\int_{\infty}^{b} H(x)\,dx . \qquad (3)$$

Hier bedeutet die obere Grenze b des Streufeldintegrales den Abstand der Dissoziations- bzw. Umladungsstelle vom Beginn des homogenen Magnetfeldes H_0. Die Lage der Banden wurde, so gut es ging, mit Hilfe eines Komparators ausgemessen. Die Ergebnisse fügen sich qualitativ der Gleichung (3). Bei Verwendung eines Zwischenstückes aus Messing zeigten die CO und CO_2-Banden eine stärkere Verschiebung nach schwereren Massen als die aliphatischen Banden, bei denen M_0 von M_1 nicht sehr verschieden ist und der Klammerausdruck in Gleichung (3) daher klein wird. Bei Verwendung eines Zwischenstückes aus Eisen konnte keine Bandenverschiebung festgestellt werden. Wenn man im Augenblick von zusätzlicher Unschärfe

1) J. Mattauch, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl. IIa, **145**, 461, 1936; H. Lichtblau, ebenda **147**, 101, 1938.

2) Dies geschah mit dem Zeißschen Mikrophotometer der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Dr. A. Stiegler unseren herzlichsten Dank für die Photometrierung aussprechen.

1) Siehe J. Mattauch und R. Herzog, l. c.

2) H. Lichtblau, l. c.

durch Geschwindigkeitsverlust und Streuung absieht, so bewirkt das Streufeld allein schon bandenartigen Charakter, da jeder Dissoziationsstelle b eine andere Verschiebung $\Delta\varrho$ zugeordnet ist. Diese zusätzliche Bandenbreite ist also durch den Absolutwert von $\Delta\varrho$ gegeben, wenn wir in Gleichung (3) $b = O$ setzen, vorausgesetzt, daß überall im Zwischenstück Dissoziation stattfinden kann. In der Tat wurden auch die Banden der aliphatischen Verbindungen und des Bromwasserstoffs ($M_0 \sim M_1$) schmäler und linienähnlicher als die der Kohlenoxyde beobachtet. Auch traten die Banden bedeutend schärfer auf, wenn das Streufeld durch Eisenschutz besser abgeschirmt wurde; sie bewahrten aber durchaus ihr charakteristisches Aussehen.

Die uns jetzt zur Verfügung stehenden photometrischen Aufnahmen lassen eine viel genauere Ausmessung der Lage des Bandenschwerpunktes zu, als dies durch Ausmessung der Originalplatten im Komparator möglich war. Die folgenden Messungen beziehen sich sämtlich auf Aufnahmen, die mit einem aus weichem Eisen konstruierten Zwischenstück gemacht wurden. In Fig. 1 ist als Abszisse eine Kopie einer Originalplatte (5 Aufnahmen) benützt und darunter das zugehörige Photometerdiagramm einer Aufnahme beigefügt. Mit Hilfe der bekannten Massen von ^{12}C, ^{12}CH, $^{12}CH_2$, $^{12}CH_3$ und ^{16}O wurde die $\sqrt{M}-\varrho$-Gerade [siehe Gleichung (2)] konstruiert. Die zugehörigen Punkte sind durch Kreise bezeichnet. Hierauf wurden die Spitzen der Maxima als Abszissen zusammen mit den aus Gleichung (1) sich ergebenden Werten von $\sqrt{M_B}$ als Ordinaten aufgetragen. Diese Punkte sind durch Kreuze gekennzeichnet. Eine Abweichung von der $\sqrt{M}-\varrho$-Geraden ist innerhalb der Zeichengenauigkeit nicht zu bemerken. Die Bandenmaxima befinden sich demnach an den nach Gleichung (1) berechneten Stellen. Besonders auffällig geht dies aus der Lage der Banden für die Prozesse: $N_2^+ \to N^+ + N$ und $O_2^+ \to O^+ + O$ (siehe Fig. 2) hervor, die vollkommen symmetrisch zu den theoretisch an derselben Stelle liegenden Linien N^{++} und O^{++} liegen. Die Ergebnisse der Ausmessung der Photometerdiagramme sind in Tabelle II zusammengestellt. Die mit n bezeichnete Kolonne gibt die Anzahl der jeweils ausgemessenen Banden an. Unter „M_B gemessen" stehen die erhaltenen Massenwerte zusammen mit den wahrscheinlichen Fehlern, die aber, da sie nur aus 3–6 Einzelmessungen berechnet sind, bloß einen größenordnungsmäßigen Anhaltspunkt geben. Wie man sieht, liegt die Verschiebung fast innerhalb der Fehlergrenzen. Die Banden sind, wenn überhaupt, im Mittel etwas nach

Tabelle II

Prozeß	n	Scheinbare Masse M_B berechnet	Scheinbare Masse M_B beobachtet	Abweichung in Prom.
$CO^+ \to C^+ + O$	4	5,145	$5{,}144 \pm 0{,}0013$	− 1
$CO^+ \to O^+ + C$	3	9,142	$9{,}152 \pm 0{,}0035$	+ 10
$CO_2^+ \to O^+ + CO$	3	5,818	$5{,}822 \pm 0{,}001$	+ 4
$H_2O^+ \to OH^+ + H$	3	16,056	$16{,}056 \pm 0{,}0065$	0
$H_2O^+ \to O^+ + 2H$	3	14,209	$14{,}190 \pm 0{,}0095$	− 19
$CH^+ \to C^+ + H$	3	11,074	$11{,}076 \pm 0{,}004$	+ 2
$CH_2^+ \to C^+ + 2H$	6	10,278	$10{,}277 \pm 0{,}004$	− 1
$CH_2^+ \to CH_2^+ + H$	6	13,080	$13{,}070 \pm 0{,}001$	− 10
$CH_3^+ \to CH^+ + 2H$	6	11,266	$11{,}262 \pm 0{,}003$	− 4
Mittlere Abweichung in Promille pro Masseneinheit				− 0,1

leichteren Massen verschoben um einen Betrag, der etwa der Dissoziationsenergie entspricht.

Es scheint zunächst verwunderlich, daß beim Zusammenstoß mit ruhenden Molekeln kein größerer Geschwindigkeitsverlust auftritt, steht aber im Einklang mit Beobachtungen, die bei der Stoßionisation und Stoßanregung schneller Kanalstrahlen gemacht wurden. W. Wien[1]) hatte gefunden, daß sich dabei keine Impulsübertragung auf ruhende Gasteilchen bemerkbar macht. Das wird dadurch erklärt, daß im wesentlichen ein „Durchquerungseffekt" ohne Impulsübertragung auf das Atom vorliegt. Dabei wird angenommen, daß beim unelastischen Stoß schneller Ionenstrahlen das Strahlteilchen und ein oder mehrere Elektronen des ruhenden Atoms als Stoßpartner zu betrachten sind. Der Vorgang der Ionisation ist dann der, daß das Elektron losgerissen wird, ehe die Bindungskräfte zwischen Atomrest und Elektron den Stoß an das Atom abgeben können[2]). Analog müssen wir in unserem Falle annehmen, daß die Dissoziation durch einen derartigen „Durchquerungseffekt" verursacht wird. Die immer wieder gemachte Beobachtung, daß die Entstehung der Banden durch Verschlechterung des Vakuums gefördert wird (vgl. auch den eingangs erwähnten Versuch von Bainbridge und Jordan) sowie einige später zu besprechende Einzelheiten zeigen nämlich, daß der Stoß nicht mit freien, sondern mit gebundenen Elektronen erfolgt. Von einer Verschiebung um 3 Proz. nach schwereren Massen, wie sie Aston beobachtete, ist nichts zu bemerken; diese war sicherlich durch ein nicht abgeschirmtes Streufeld des Magneten verursacht.

b) Intensität und Form der Maxima. Wie zu erwarten ist, zeigen die Intensitäts-

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **48**, 955, 1914.
2) Siehe Handbuch der Physik, Bd. XXII/2, S. 122, 1933.

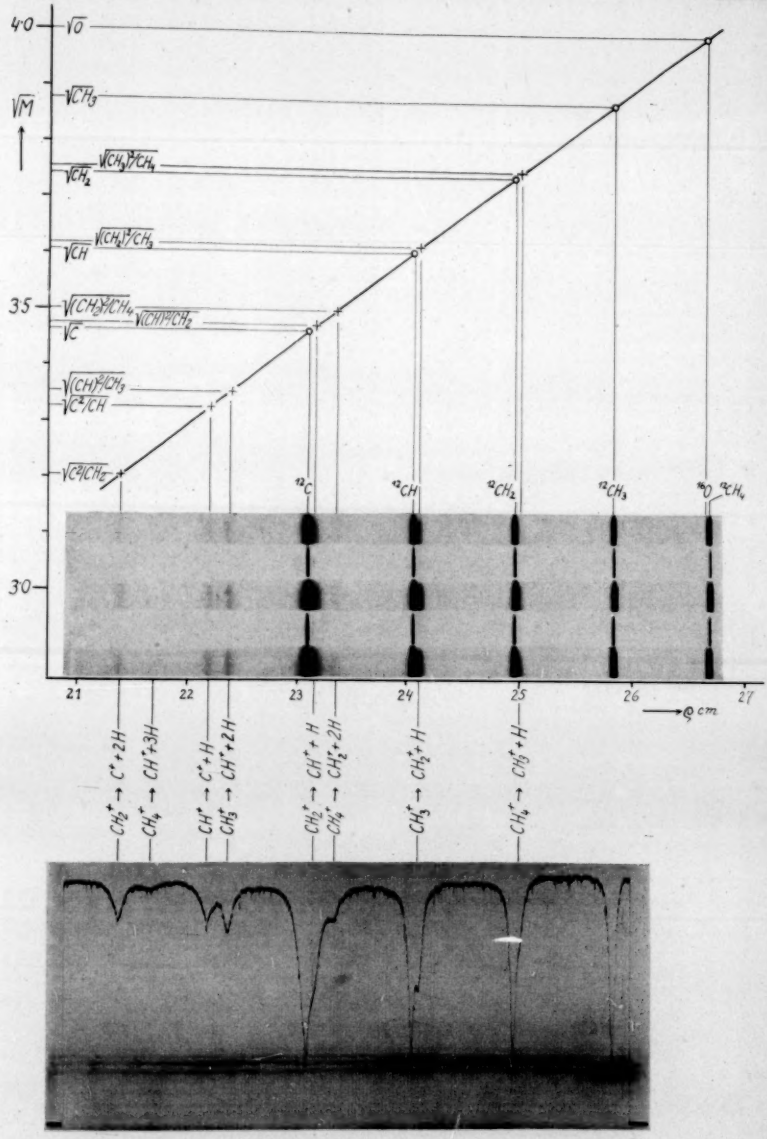

40
35
30
√M
√0
√CH3
√CH2
√(CH3)2/CH4
√CH
√(CH2)2/CH3
√C
√(CH2)2/CH2
√(CH)2/CH3
√C2/CH
√C2/CH2
12C
13CH
12CH2
12CH3
16O 12CH4
21
22
23
24
25
26
27
φ cm
CH2+ → C+ + 2H
CH4+ → CH+ + 3H
CH+ → C+ + H
CH3+ → CH+ + 2H
CH2+ → CH+ + H
CH4+ → CH2+ + 2H
CH3+ → CH2+ + H
CH4+ → CH3+ + H

Fig. 1

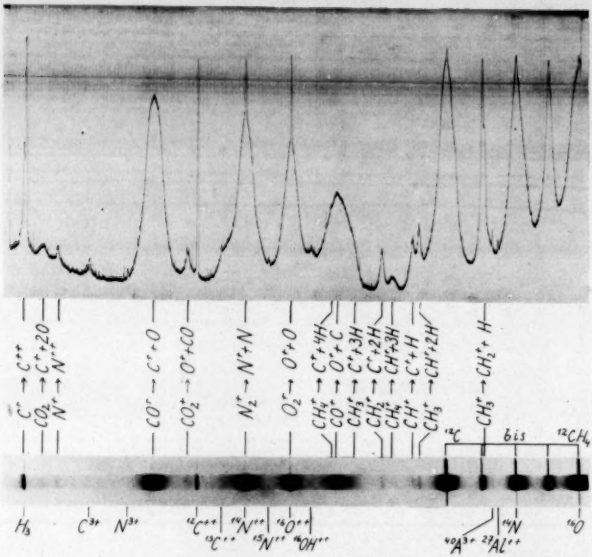

C+ ← C+
CO+ ← CO+
N+ ← N+
C+ → C+ + O
CO+ → O+ + CO
N2+ → N+ + N
O2+ → O+ + O
CH4+ → C+ + 4H
CO+ → O+ + C
CH3+ → C+ + 3H
CH2+ → C+ + 2H
CH+ → C+ + 3H
CH+ → C+ + H
CH3+ → CH+ + 2H
CH3+ → CH2+ + H
12C bis 12CH4
H3
C3+
N3+
12C++ | 14N++ | 16O++
13C++ 13N++ 14OH++
40A3+ 27Al++
14N
16O

Fig. 2

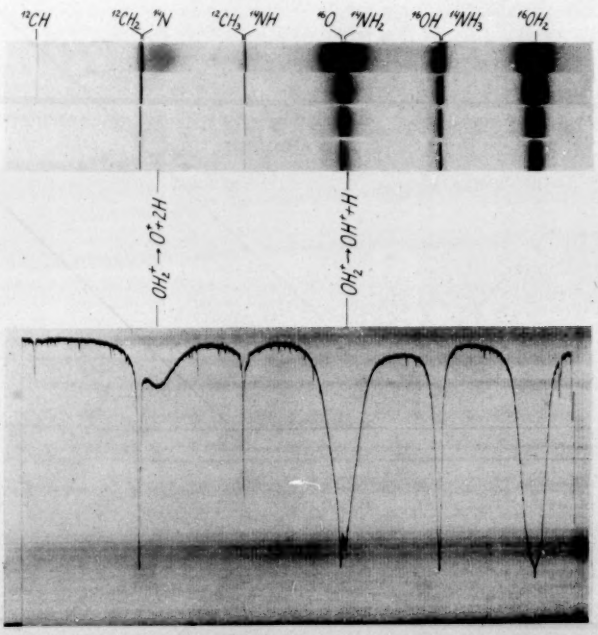

12CH
12CH2 14N
12CH3 14NH
16O 14NH2
16OH 14NH3
16OH2
OH2+ → O+ + 2H
OH2+ → OH+ + H

Fig. 3

verhältnisse bei den Banden, daß bei den aliphatischen Verbindungen die Dissoziationen um so unwahrscheinlicher werden, je größer die Anzahl der abgespaltenen H-Atome ist. Das kann bei CH_3 und CH_4 in den Fig. 1 und 2 an der Höhe der Maxima verfolgt werden. Der Zerfall $CH_3^+ \rightarrow C^+ + 3\,H$ bewirkt nur mehr eine leichte Unsymmetrie der Bande $CO^+ \rightarrow O^+ + C$, während $CH_4^+ \rightarrow C^+ + 4\,H$ nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Dissoziationen dieser Gruppe, bei denen das H-Atom die Ladung weiter trägt, kämen zu Massen von $^1/_{12}$ und darunter. Da mit so geringen Feldstärken, die diese Massen noch auf die Platte bringen würden, nie gearbeitet wurde, kann über diese Möglichkeit nichts ausgesagt werden[1]). Bei der C_2-Gruppe erscheint es auffallend und noch erklärungsbedürftig, warum zumindest wasserstoffarme Kohlenwasserstoffe vom Typus $C_2H_x^+$ nicht in $CH_y^+ + CH_{x-y}$ aufspalten; denn die Stoßstörung kann hier nicht durch peripher gelegene H-Atome von der C_2-Gruppe abgehalten werden. Energetisch ist sogar beim Azetylen der Zerfall $HC{\equiv}CH^+ \rightarrow CH^+ + CH$ wahrscheinlicher, da nach Tate und Mitarbeitern[2]) $C_2H_2^+ \rightarrow C_2^+ + H_2$ etwa 12,6 eV, der Zerfall $C_2H_2^+ \rightarrow CH^+ + CH$ aber nur 11,0 eV erfordert. Was die CO-Banden betrifft, so ist die von Aston entdeckte die weitaus häufigere. Zwar braucht sie auch um 2–3 eV weniger Energie zu ihrer Entstehung; die Hauptursache für die Intensitätsarmut von $CO^+ \rightarrow O^+ + C$ dürfte aber in der größeren Ionisierungstendenz von Kohlenstoff liegen, wie schon Aston vermutete. Bei den Kohlendioxydbanden ist $CO_2^+ \rightarrow CO^+ + O$ viel seltener als $CO_2^+ \rightarrow O^+ + CO$, obgleich beide Prozesse ungefähr den gleichen Energiebetrag benötigen; wiederum ein Beispiel für die Tatsache, daß die Zerfallswahrscheinlichkeit nicht allein von der Dissoziationsenergie abhängt. Die noch viel geringere Intensität des Prozesses $CO_2^+ \rightarrow C^+ + 2\,O$, der erst kürzlich aufgefunden wurde, erklärt sich dagegen vollständig aus der chemischen Konstitution, womit sich gleichzeitig eine Möglichkeit ergibt, diese auf eine von anderen Methoden unabhängige Art zu prüfen. Dasselbe gilt für die Intensität von $OH_2^+ \rightarrow O^+ + 2\,H$ im Verhältnis zu $OH_2^+ \rightarrow OH^+ + H$ (siehe Fig. 3).

Wie schon einleitend bemerkt, muß die Intensität der Primärlinien groß sein, damit überhaupt Banden beobachtet werden können. Besonders auffallend ist dies bei den Wasserbanden auf Fig. 3 an der stark überstrahlten Linie für OH_2 zu erkennen. Ebenso müssen die CO- und CO_2-Linien sehr intensiv sein, um die zugehörigen Banden aufscheinen zu lassen. Bei den aliphatischen Verbindungen dagegen und ebenso bei BrH (dasselbe dürfte für JH zutreffen) genügt eine verhältnismäßig viel geringere Intensität der Primärlinien für die Beobachtung der zugehörigen Dissoziationsbanden; daraus ist auf eine außerordentlich hohe Zerfallstendenz dieser Verbindungen zu schließen. Denn manche Fluorverbindungen waren oft in viel stärkerem Maße zugegen, ohne auch nur eine Spur einer Bandenbildung zu ergeben. Die Entstehung der ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen im Massenspektrographen sowie die stets beobachtete Abnahme der Intensität der Linien mit zunehmendem Wasserstoffgehalt ist sicher durch die Dissoziation der gesättigten Kohlenwasserstoffe in der Entladungsröhre und im Kanal zu erklären.

Wenn die Dissoziation nicht durch den obenerwähnten „Durchquerungseffekt", sondern durch Zusammenstoß mit ruhenden Gasmolekeln verursacht wird, wobei eine durch die Stoßgesetze bedingte Impulsübertragung stattfindet, dann müßte neben einer Verschiebung der Bandenmaxima nach kleineren Massen, die, wie erwähnt, nicht festgestellt werden konnte, auch eine Unsymmetrie in der Gestalt der Maxima erwartet werden. Es wurden daher auf mehreren Photometerdiagrammen einige charakteristische Banden auf ihre Symmetrie gegenüber der Bandenmitte ausgemessen. Soweit die Meßgenauigkeit reicht, erwiesen sich die Maxima als vollkommen symmetrisch, in Übereinstimmung mit der Erklärung der Dissoziation durch einen „Durchquerungseffekt". Dabei wird der Absolutbetrag der Geschwindigkeit nur in einem innerhalb unserer Meßgenauigkeit liegendem Betrage geändert. Die Breite der Banden erfordert jedoch eine Änderung der Geschwindigkeitsrichtung der beiden Spaltprodukte gegenüber dem ursprünglichen Impuls des Strahlteilchens. Wie sich aus der Bandenbreite berechnen läßt, betragen diese Richtungsänderungen maximal $\pm 2°$.

Man könnte nun versucht sein zu glauben, daß bei dem die Dissoziation verursachenden Stoß gar keine meßbare Richtungs- und Geschwindigkeitsänderung stattfindet; die Bandenform müßte sich dann daraus erklären, daß Richtungs- und Geschwindigkeitsfokussierung nicht mehr gelten, wenn im Zwischenstück eine sprunghafte Änderung der Masse erfolgt. Das

1) Zusatz bei der Korrektur: Kürzlich wurde bei einer Platte die Feldstärke für eine der Aufnahmen so niedrig gewählt, daß sie sogar noch die Masse $^1/_{30}$ hätte enthalten müssen. Obwohl diese Aufnahme die Bande bei $^1/_2$ zeigte und auf anderen Aufnahmen, die auf derselben Platte mit größeren Feldstärken aufgenommen wurden, die Zerfallsbanden der C_1-Gruppe gut zu sehen waren, war von Dissoziationen, bei denen das H-Atom die Ladung weiterträgt, nichts zu bemerken.

2) J. T. Tate, P. T. Smith und L. Vaughan, Phys. Rev. **48**, 525, 1935.

ist aber, wie man leicht erkennt, nicht der Fall. Die Annahme, daß die Molekel bei der Dissoziation weder eine Richtungsablenkung noch einen Geschwindigkeitsverlust erleidet, kommt darauf hinaus, daß der Leitstrahl des Bündels nach Passieren des elektrischen Feldes nicht mehr die Energie $^1/_2 M_0 v^2$, sondern $^1/_2 M_1 \cdot v^2$ besitzt. Man kann sich also vorstellen, daß das Dissoziationsprodukt ein elektrisches Feld mit solcher Spannung passiert hat, daß jetzt $M_1 \cdot v^2 = \text{const}$ gilt. Da die Bahngleichung der Ionen nach Passieren des elektrischen Feldes von der Spannung unabhängig ist, sofern nur für den Leitstrahl die obige Bedingung gilt, ist es also gleichgültig, ob man im Zwischenstück idealisierte Dissoziation annimmt oder ob der dissoziierte Ladungsträger bereits in diesem Zustande ein Feld mit der zugehörigen Spannung durchlaufen hat. Da weder Geschwindigkeits- noch Richtungsfokussierung von der Spannung des elektrischen Feldes abhängen, bleiben sie offenbar trotz Dissoziation erhalten. Dafür haben wir auch einen experimentellen Beweis. Die drei Aufnahmen der Fig. 1, auf denen Banden zu sehen sind, sind in der Reihe von oben nach unten mit den folgenden Weiten der Blende im Zwischenstück aufgenommen: 2, 1 und 0,5 mm. Damit die Linien und Banden mit der gleichen Intensität auftreten, wurden als Expositionszeiten $2^1/_2$, 5 und 10 Minuten gewählt. Wäre mangelnde Fokussierung die Ursache für die Bandenbreite, dann würde man eine Abnahme derselben mit der Blendenweite erwarten; das ist nicht der Fall. Die Banden behalten ihre Gestalt unverändert bei. Die Bandenbreite muß daher in der Änderung der Impulsrichtung bei dem die Dissoziation verursachenden Stoß ihre Erklärung finden. Der Impuls verteilt sich dabei nach dem Schwerpunktsatz auf die Spaltprodukte.

Nach der Gestalt der Maxima kann man die Banden in zwei Gruppen einteilen. Die erste, zu der die weitaus größte Anzahl gehört, sind spitz und verhältnismäßig schmal, die zweite Gruppe hat viel größere Halbwertsbreite und runden Verlauf an der Stelle größter Intensität. Zu den letzteren gehören z. B. $OH_2^+ \rightarrow O^+ + 2\,H$ (siehe Fig. 3), $CH_4^+ \rightarrow CH^+ + 3H$ und $CO_2^+ \rightarrow C^+ + 2\,O$ (siehe Fig. 2). Die Bande $CO^+ \rightarrow O^+ + C$ scheint eine Mittelstellung einzunehmen, obwohl hier zu berücksichtigen ist, daß sie durch die Spaltprodukte von $CH_4^+ \rightarrow C^+ + 4\,H$ und $CH_3^+ \rightarrow C^+ + 3\,H$, von denen sie nicht getrennt werden konnte, verbreitert wird. Die Erklärung ist offenbar die, daß zur zweiten Gruppe alle Banden gehören, zu deren Entstehung mindestens 2 Stöße erforderlich sind, wodurch die aufgeprägte Geschwindigkeitsverteilung breiter wird. In Übereinstimmung damit ergab die Ausmessung der Bande $OH_2^+ \rightarrow O^+ + 2\,H$ (siehe Tabelle II) den größten Geschwindigkeitsverlust. Also findet der obenerwähnte Zerfall von Wasser und Kohlensäure wenigstens teilweise in folgender Weise statt:

$$OH_2^+ \rightarrow OH^+ + H\,, \qquad OH^+ \rightarrow O^+ + H$$

und

$$CO_2^+ \rightarrow CO^+ + O\,, \qquad CO^+ \rightarrow C^+ + O\,.$$

Dieser Zerfall in zwei Stößen ist auch nach der chemischen Konstitution dieser Molekeln leichter verständlich. Dasselbe scheint bei den alipathischen Verbindungen der Fall zu sein, wenn mehrere H-Atome abgespaltet werden. Der Zerfall $CO^+ \rightarrow O^+ + C$ dürfte ebenfalls zum Teil in zwei Schritten erfolgen: zunächst nach dem wegen der größeren Elektronenaffinität wahrscheinlicheren Prozeß $CO^+ \rightarrow C^+ + O$ und dann durch Ionisierung des O-Atoms $O \rightarrow O^+ + e$.

Umladung

a) Streufeld nicht abgeschirmt. Eine Erscheinung, die bereits früher beobachtet worden war[1]), wurde durch die nach Gleichung (3) berechnete Verschiebung aufgeklärt[2]), die durch das magnetische Streufeld verursacht ist. Das ist das Auftreten bestimmter Geister bei nicht ganzzahligen Massen bei der Verwendung eines Zwischenstückes aus Messing. Immer treten sie in der Nachbarschaft der doppelten Masse häufiger Atome oder Molekeln auf, und zwar gegen leichtere Massen verschoben. Im folgenden sind die beobachteten Geister mit ihren ungefähren Massen, sowie die zugeordneten, stets intensiven Primärlinien zusammengestellt:

$^{12}C \ldots 23^2/_3$, $^{16}O \ldots 31^2/_3$, $^{27}Al \ldots 53^1/_3$,
$^{40}A \ldots 79^1/_3$, $^{14}N \ldots 27^2/_3$, $^{20}Ne \ldots 39^3/_5$,
$^{28}Si \ldots 55^1/_3$, $^{12}C^{16}O_2 \ldots 87^1/_3$, $^{127}J \ldots 252^1/_3$.

Da auch immer das doppelt geladene Ion der zugeordneten Teilchenart, das bekanntlich bei der halben Masse beobachtet wird, intensitätsstark auftrat, lag die Annahme nahe, daß diese Erscheinung auf 2fach ionisierte Teilchen zurückzuführen sei, die im Zwischenstück eine Ladung verloren haben. Wäre der Raum im Verbindungsstück feldfrei, dann müßte der Geist bei der doppelten Masse des zugeordneten Atoms oder Moleküls aufscheinen, wie aus Gleichung (1) durch die Spezialisierung $M_0 = M_1$, $n_0 = 2$, $n_1 = 1$ hervorgeht. Ist jedoch ein Streufeld vorhanden (Zwischenstück aus Messing), dann tritt eine Verschiebung Δ_2 ein, und zwar nach leichteren Massen, da durch die obige Spezialisierung

1) J. Mattauch, l. c.
2) H. Lichtblau, l. c.

der Klammerausdruck in Gleichung (3) negativ wird. Die Ausmessung der $\Delta\varrho$-Werte ergab Proportionalität zwischen dem Streufeldintegral und H_0, was der Theorie nach verlangt werden muß, sofern die homogene Feldstärke H_0 nicht im Sättigungsgebiet liegt. Andererseits rechtfertigt diese Proportionalität auch die stillschweigend gemachte Voraussetzung, daß der Umladungsort für alle Teilchen derselbe ist, was bereits aus dem linienartigen Charakter des Geistes folgt. Was nun diesen Umladungsvorgang selbst betrifft, so ist zu bedenken, daß knapp vor dem homogenen Magnetfeld eine Messingblende eingebaut ist, die den größten Teil der Primärintensität abfängt. Hier wird sich durch Sekundärstrahlung tief temperierte Raumladung ausbilden[1]), so daß dieser Ort für die Abladung doppelt ionisierter Teilchen ausgezeichnet erscheint, während der umgekehrte Prozeß ($+ \to ++$) an der geringen Energie der Sekundärstrahlung scheitert. Daß der inverse Vorgang unter diesen Bedingungen nicht beobachtet wurde, beweist gleichzeitig das Fehlen bzw. die große Seltenheit schneller Sekundärelektronen.

b) Streufeld abgeschirmt. Nachdem das Zwischenstück durch ein solches aus Eisen ersetzt war, wurden, wie erwartet, die früher erwähnten Geister in der Regel nicht mehr beobachtet, da sie jetzt, soweit es sich um Umladungen von zweifach ionisierten Atomen in einfach geladene handelt, mit den Linien für die zweiatomigen Molekeln zusammenfallen. Nur bei Umladungen von Molekeln, z. B. $CO_2^{++} + e \to CO_2^{+}$, tritt bei der doppelten Masse eine schwache Linie auf, die aber jetzt keine merkbare Verschiebung aufweist. Ferner können Umladungen dann leicht festgestellt werden, wenn sie zu nicht ganzzahligen Massen führen, wie z. B. $J^{3+} + e \to J^{2+} (M_B = 95^1/_4)$. Dagegen wurden bei schlechtem Vakuum oder bei besonders hoher Intensität des Primärstrahles und langer Exposition folgende zwei Umladungsprozesse beobachtet: $C^+ \to C^{++} + e$ und $N^+ \to N^{++} + e$. Der erste Prozeß liefert eine Bande bei der Massenzahl 3, der zweite eine solche bei der Massenzahl $3^1/_2$, wie sich aus Gleichung (1) leicht durch die Spezialisierung $M_1 = M_0$, $n_0 = 1$ und $n_1 = 2$ ergibt. Beide Banden sind sehr schmal, wie auf Fig. 2 zu sehen ist. Die Tatsache aber, daß es sich dabei nicht um Linien handelt, macht es wahrscheinlich, daß hier die Umladung nicht durch die an der Blende ausgelösten Sekundärelektronen hervorgerufen wird, sondern ebenso wie die Dissoziation durch einen „Durchquerungseffekt" an restlichen Gasmolekeln. Das schwache bandenartige Aussehen deutet aber darauf hin, daß dabei die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Rumpfatom oder -molekül nur näherungsweise zu vernachlässigen ist. Theoretisch sollten die Bandenmaxima für die beiden Prozesse mit den Linien für C^{4+} und N^{4+} zusammenfallen. Da sich bei der Massenzahl 3 außerdem die Linie $^1H_3$ befindet, wurde der Abstand der Umladungsbande $C^+ \to C^{++} + e$ gegen diese Linie in drei Fällen ausgemessen. Es ergab sich eine Massendifferenz von $(222 \pm 4) \cdot 10^{-3}$. Die Größe des Dubletts ($^1H^3 - {}^{12}C^{4+}$) berechnet sich aus den Dubletts ($^1H_2 - {}^2D$) und ($^2D_3 - {}^{12}C^{++}$) nach den besten Messungen zu $(234{,}28 \pm 0{,}12) \cdot 10^{-3}$. Die Umladungsbande bei der Massenzahl 3 ist also um etwa $12 \cdot 10^{-4}$ Isotopengewichtseinheiten nach schwereren Massen verschoben. Diese geringe Diskrepanz ist nicht weiter verwunderlich, da eine ideale Kompensation der beiden die Bandenlage verschiebenden Effekte nur ein Zufall wäre. Wie erwähnt, wird ja das Bandenmaximum durch den, wenn auch sehr geringen Geschwindigkeitsverlust bei dem die Umladung hervorrufenden Stoß gegenüber der nach Gleichung (1) berechneten Masse M_B nach kleineren Massen verschoben. Andererseits verschiebt eine unvollständige Abschirmung des magnetischen Streufeldes das Maximum jetzt nach größeren Massen, da der Klammerausdruck in Gleichung (3) nun wieder positiv ist. Trotz sorgfältigster Abschirmung ist also in unserem Falle noch ein geringer Anteil des magnetischen Streufeldes wirksam. Wir halten es daher nicht für angezeigt, solche Umladungen im Zwischenstück zu Präzisionsmessungen heranzuziehen, wie dies Dempster[1]) getan hat.

Zusammenfassung

In Massenspektrographen, die nach Art des Astonschen aus zwei getrennten Feldern bestehen, treten durch Dissoziation oder Umladung der Strahlteilchen, hervorgerufen durch Zusammenstoß mit restlichen Gasmolekeln im Raume zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Felde, mehr oder weniger breite verwaschene Flecke (Banden) auf. Außer den beiden von Aston angegebenen und gedeuteten Banden wurden 26 weitere Dissoziationsprozesse von Molekeln, die im Kanalstrahl häufig vorkommen, insbesondere Verbindungen von C, O und H, beobachtet. Die Lage des Bandenschwerpunktes ist durch eine einfache Formel gegeben, die Masse und Ionisationsgrad des Strahlteilchens vor und nach dem Dissoziations- oder Umladungsprozeß enthält. Die von Aston beobachtete Verschiebung des Bandenmaximums

1) Siehe etwa Handb. d. Physik, Bd. XXII/2, S. 127, 1933.

1) A. J. Dempster, l. c.

gegenüber dem theoretischen Wert wird restlos durch die Wirkung des magnetischen Streufeldes erklärt. Bei Abschirmung desselben ergab die Ausmessung von 9 verschiedenen Banden im Mittel nur eine Verschiebung von 0,1 Promille pro Masseneinheit nach kleineren Massen, was etwa der aufzuwendenden Dissoziationsarbeit entspricht. Auch aus der Ausmessung der sehr symmetrischen Gestalt der Banden geht hervor, daß der Energieverlust kaum größer sein kann. Alle Beobachtungstatsachen weisen darauf hin, daß es sich beim Zusammenstoß um einen Durchquerungseffekt ohne wesentliche Impulsübertragung auf das ruhende Gasteilchen handelt, wie er von der Stoßionisation und Stoßanregung schneller Kanalstrahlen her bekannt ist. Aus der Intensität und Form der Maxima lassen sich ferner eine Reihe von Einzelheiten über die Art des Zerfalles folgern, die mit der chemischen Konstitution, mit der Elektronenaffinität der Spaltprodukte und anderen Erfahrungen zum Teil gut übereinstimmen. Bei den Umladungen von Atomen und Molekeln wurden solche beobachtet, die ebenso wie die Dissoziationsprozesse durch Zusammenstoß mit restlichen Gasmolekeln hervorgerufen wurden, als auch solche, die durch Sekundärelektronen verursacht werden; im letzteren Falle entstehen Linien, die im allgemeinen nur bei nicht abgeschirmtem magnetischen Streufelde als „Geister" in Erscheinungen treten.

Wien, aus dem Vereinigten I. und II. Physikalischen Institut der Universität.

(Eingegangen 5. November 1938)

Energiereiche Kernprozesse der Ultrastrahlung

Von

E. M. Schopper und E. Schopper

Mit Tafel IV, V und VI

In einer früheren Mitteilung (1) haben wir über den Nachweis schwerer Teilchen der Ultrastrahlung mit Hilfe ihrer Bahnspur in der photographischen Schicht berichtet. Für das Auftreten schwerer Teilchen, deren Spuren schon vor einigen Jahren auch in der Wilson-Kammer beobachtet wurden, hat man zuweilen Zertrümmerungsprozesse verantwortlich gemacht, die durch die kosmische Strahlung ausgelöst sein sollten. Infolge der Seltenheit, mit der solche Kernprozesse der Ultrastrahlung zu erwarten sind, ist es bislang nicht gelungen, mit Hilfe von Wilson-Aufnahmen genügend umfangreiches Material zu gewinnen. So ergaben sich beispielsweise unter 20000 Wilson-Aufnahmen nur 10 Zertrümmerungsprozesse (2).

Als eine für solch seltene Prozesse sehr geeignete Methode erweist sich die direkte Registrierung der Bahnspuren korpuskularer Teilchen in der photographischen Schicht, da diese, kontinuierlich registrierend, lange Expositionszeiten ohne apparative Wartung gestattet.

In der Tat sind mit Hilfe der photographischen Methode von verschiedener Seite Spuren von energiereichen Teilchen und Zertrümmerungsprozessen der Ultrastrahlung registriert worden (3–7), die zum Teil wertvolle Beiträge zur Kenntnis der Kernkräfte geliefert haben (8).

Wir haben photographische Schichten in verschiedenen Höhen, insbesondere in der Stratosphäre, exponiert. In den Stratosphärenplatten erhielten wir bei mehrstündiger Exposition zwischen 14 und 22 km Höhe (Fig. 1) eine große Zahl von Spuren energiereicher Teilchen und von

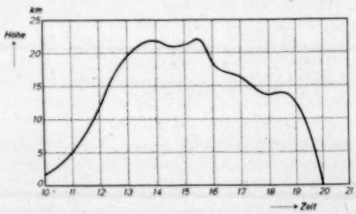


Fig. 1. Höhen-Zeit-Kurve des Stratosphärenaufstieges. Auf Grund der starken Zunahme der Teilchenintensität mit der Höhe liegt die mittlere (effektive) Höhe des Aufstieges bei etwa 18 km.

Mehrfachzertrümmerungen. Über einige bemerkenswerte Zertrümmerungsprozesse aus der Stratosphäre soll im folgenden berichtet werden.

Wir geben in Fig. 2, 3 und 4 solche Zertrümmerungsprozesse wieder, bei denen energiereiche Kerntrümmer emittiert wurden. Auf ihre Deutung kommen wir weiter unten zurück.

Meßanordnung und Eichung der photographischen Versuche

Wie bereits früher beschrieben (1), wurden zur Exposition der Platten Stratosphärenaufstiege mit unbemannten Ballonen gemacht. Durch eine besondere Anordnung konnten bei einem dieser Aufstiege die Ballone über mehrere Stunden in der Stratosphäre schwebend gehalten werden. Den Höhen-Zeitverlauf dieses Aufstieges zeigt Fig. 1. Die photographischen Platten befanden sich nebst Thermo- und Barograph in einer kleinen angehängten Gondel und waren teils vertikal, teils horizontal aufgestellt. Durch

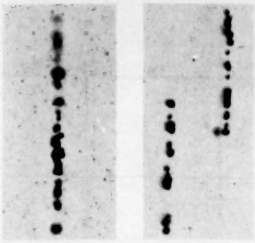


Fig. 9a

Fig. 9b

Fig. 9. Mikrobild von Bahnspuren. a) Dichte Bahnspur eines stark ionisierenden Teilchens (vgl. Tabelle III und S. 25); b) Bahnspuren von *Po*-α-Teilchen (Vergrößerung 1000fach).

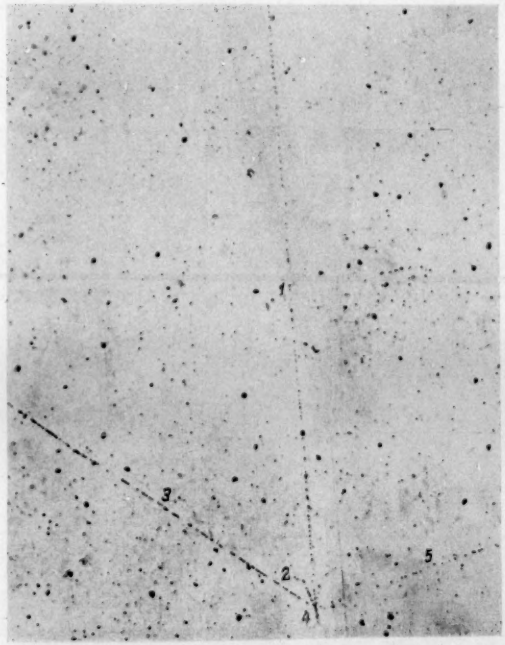


Fig. 2. Zertrümmerungsprozeß, registriert in 18000 m Höhe. Gesamtenergie der Trümmerteilchen etwa $80 \cdot 10^6$ eV (Vergrößerung 250fach).

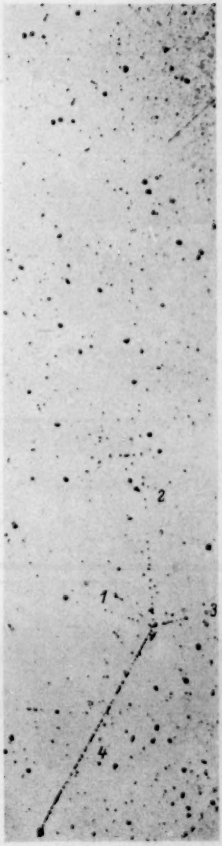


Fig. 3. Zertrümmerungsprozeß aus der Stratosphäre (18000 m Höhe) mit Emission eines energiereichen Atomkerns. Gesamtenergie der Trümmerteilchen etwa $40 \cdot 10^6$ eV (Vergrößerung 250fach).

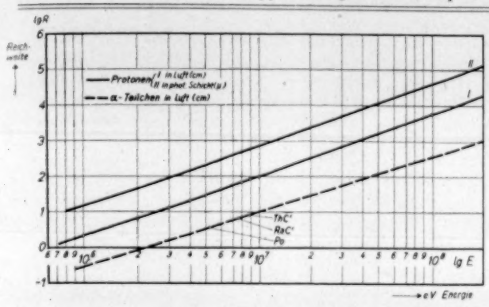


Fig. 5. Energie und Reichweite von Protonen und α-Teilchen in Luft und in der photographischen Schicht („*K*-Platte").

die Bauart der Gondel wurde erreicht, daß die Temperatur über den ganzen Aufstieg zwischen +15° C und +35° C gehalten wurde.

Die Auswertung der registrierten Bahnspuren erfolgte mikroskopisch bei 500–1000facher Vergrößerung, wobei mit Hilfe eines Okularmikrometers und des geeichten Feintriebs der Tiefeneinstellung Längen- und Tiefenverlauf der Bahn in der Schicht ermittelt werden konnte.

Zur Registrierung der Teilchenspuren haben wir eine spezielle photographische Schicht[1]) verwendet (9), die deutlich erkennbare Bahnspuren von α-Teilchen und Protonen liefert und vor allem weitgehend frei von Schleierkörnern ist, die die Erkennbarkeit der Bahnspuren beeinträchtigen. Die Schichtdicke betrug 25 μ.

Die Reichweite eines Teilchens in der Schicht liefert ein Maß für seine Energie. Die Ermittlung der Beziehung zwischen Teilchenenergie und Reichweite in der photographischen Schicht wurde für α-Teilchen mit Hilfe der radioaktiven Teilchen von *Po*, *RaC'*, *ThC'* vorgenommen. Für Protonen wurde die Maximalreichweite der von *Po*-α-Teilchen aus Paraffin ausgelösten Protonen verwendet, deren Energie und Luftreichweite bekannt sind.

Da nach Untersuchungen von Parkinson, Herb, Bellamy und Hudson (10) für Protonen mit einer Energie oberhalb 10^6 eV zwischen der Luftreichweite und der Reichweite in festen Substanzen, z. B. *Al*, in guter Näherung Proportionalität besteht, ergibt also die Beziehung zwischen Energie und Luftreichweite (10, 11) einerseits und die Eichung mit den Rückstoßprotonen des *Po* aus Paraffin andererseits die Energiereichweitebeziehung für unsere photographische Schicht, die wir in Fig. 5 dargestellt haben.

1) Es handelt sich um eine Sonderanfertigung, der I.G. Farbenindustrie – Agfa – (im folgenden als „*K*-Platte" zitiert).

Da das Experiment nur Werte der Reichweite bis zu Energien von 10^7 eV, sowohl für α-Teilchen als auch für Protonen liefert, wurden die z. B. von Bethe und Heitler (12) für Teilchen höherer Energie berechneten Werte herangezogen, die sich gut an die experimentellen Werte anschließen (vgl. Fig. 5).

Ebenso wie bei Wilson-Aufnahmen aus der Ionendichte der Bahnspur Schlüsse auf die Natur des Teilchens gezogen werden können, ist dies auch bei photographischen Bahnspuren an Hand der Korndichte der Spur möglich[1]). Wir müssen annehmen, daß die photographische Wirkung korpuskularer Teilchen mit ihrem Ionisierungsvermögen zusammenhängt; dem entspricht die Tatsache, daß die Korndichte von Protonspuren geringer ist als diejenige von α-Teilchenspuren. Während durch ein α-Teilchen jedes getroffene Korn – im Energiebereich von $2 \cdot 10^6$ bis 10^7 eV – entwickelbar gemacht wird, wie verschiedentlich experimentell festgestellt wurde, gilt dies offenbar für das schwächer ionisierende Proton nicht mehr. Der mittlere

Tabelle I

Spezifischer Energieverlust von α-Teilchen und Protonen (*H*) verschiedener Energie in Luft

Energie eV	Reichweite in Luft cm		Reichweite in photographischer Schicht μ		Spezifischer Energieverlust in Luft[2]) 10^6 eV/g·cm²	
	α	*H*	α	*H*	α	*H*
$1 \cdot 10^6$	0,25	2,2	1,7	15,5	4100	300
2	0,81	6,4	6,0	44,6	2340	178
3	1,55	12,9	10,6	90	1700	129
4	2,46	21,0	17,8	144	1380	102
5	3,50	29,5	24,5	206	1150	87
6	4,68	42,2	33,8	288	1000	75,8
7	5,95	56,0	42,6	376	892	66,0
8	7,25	69	51,5	482	800	60,0
9	8,92	87	63,1	575	725	54,3
$1 \cdot 10^7$	10,5	104	73	725	680	48,0
2	31,6	352	222	2400	398	28,6
3	59,9	707	417	5010	286	20,4
4	91,2	1190	638	8320	227	16,2
5	131	1820	915	$1,3 \cdot 10^4$	192	13,0
$1 \cdot 10^8$	400	6000	2800	$4,2 \cdot 10^4$	105	7,6
5	3100	$4,5 \cdot 10^4$	—	—	28,5	2,8

1) Korndichte $= \dfrac{\text{Kornzahl der Spur}}{\text{Länge der Spur}}$;

mittlerer Kornabstand $= \dfrac{1}{\text{Korndichte}}$.

2) Bezogen auf die Anfangsenergie des Teilchens.

Kornabstand für α-Teilchen ergab sich im Energiebereich von 10^6 bis 10^7 eV zu $1{,}9 \pm 0{,}3\,\mu$, während er für Protonen desselben Bereichs zwischen 2 und 6 μ liegt und mit steigender Geschwindigkeit des Protons zunimmt.

Wir haben in Tabelle I für α-Teilchen und Protonen verschiedener Energie und Reichweite den spezifischen Energieverlust in Luft als Maß für ihr Ionisierungsvermögen angegeben, wie er teils gemessen (11), teils — für Teilchen höherer Energie — berechnet wurde (12).

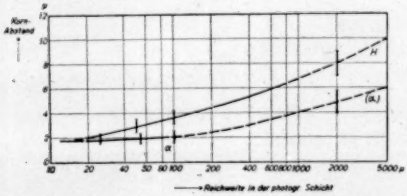


Fig. 6. Mittlerer Kornabstand der Spuren von α-Teilchen und Protonen verschiedener Reichweite in der „*K*-Platte".

In Fig. 6 geben wir den experimentell ermittelten Zusammenhang zwischen dem mittleren Kornabstand der Spur und der Energie bzw. Reichweite der Teilchen wieder. Während Tabelle I die Ionisierung für den jeweiligen Anfangswert der Energie eines Teilchens darstellt, ist hierbei der mittlere Kornabstand als Durchschnittswert der gesamten Bahnspur ermittelt. Der Energieverlust eines Teilchens längs seiner Bahnspur bewirkt eine Zunahme der Ionisierung und sollte sich daher auch in einer Änderung der Korndichte längs der Teilchenspur äußern, was sich auch in einer größeren Beobachtungsreihe ergibt. Die aus einem kurzen Stück der Bahnspur bei einzelnen Teilchen gewonnenen Werte der Korndichte zeigen jedoch aus statistischen Gründen verhältnismäßig große Schwankungen. Wir haben deshalb einen integralen, d. h. über die gesamte Bahnspur gemittelten, Wert der Korndichte der Auswertung zugrundegelegt; die Abhängigkeit Korndichte/Energie wird zwar dadurch weniger spezifisch, doch ist die Schwankung beim einzelnen Teilchen geringer.

Mit Hilfe künstlich erzeugter Protonen (Neutronenbestrahlung) erhielten wir im Energiebereich von 10^6–10^7 eV (bis 700 μ Reichweite in der photographischen Schicht) die mit *H* bezeichnete Kurve, die also den mittleren Kornabstand für Protonenspuren verschiedener Reichweite darstellt. Die Werte des Kornabstands für längere Spuren sind mit Hilfe der in der Stratosphäre gemessenen Teilchenspuren gewonnen und schließen sich gut an die Werte für die niedrigen Energien an. Ebenso wurde die Kurve α für α-Teilchen zwischen 10^6 und 10^7 eV erhalten.

Durch die beiden Größen einer Spur: Reichweite und mittlerer Kornabstand, ist also ein Teilchen definiert. Entsprechend der geringeren Ionisierung (vgl. Tabelle I) ist die Protonspur kornärmer als die Spur des α-Teilchens. Dieser Unterschied des Kornabstandes ist meßtechnisch wichtig, da er eine Unterscheidung zwischen beiden Arten von Teilchen gestattet. Jedoch ist eine eindeutige Zuordnung nur bei Kenntnis beider Größen (Kornabstand und Reichweite) möglich, da, wie Tabelle I bzw. Fig. 6 zeigt, zu jedem Kornabstand, d. h. Ionisierung, zwei verschiedene Teilchen mit verschiedener Reichweite gehören können.

Immerhin kann in manchen Fällen, in denen die Reichweite des Teilchens nicht festgestellt werden kann, weil es die Schicht schräg durchläuft, also an einer oder beiden Endflächen der Schicht austritt, aus dem mittleren Kornabstand auf die Energie geschlossen werden. Doch ist infolge der Schwankungsbreite des mittleren Kornabstandes, insbesondere bei kurzen Bahnspuren, diese Zuordnung nicht sehr genau (vgl. auch das oben gesagte).

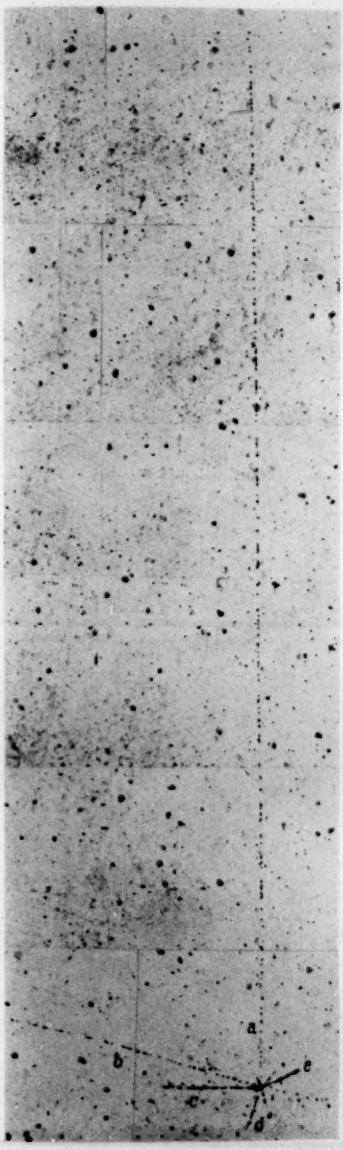
Die Energieverhältnisse der Trümmerteilchen

Neben langen Protonspuren (vgl. Fig. 7) mit großem Kornabstand, wie er der Kurve *H* in Fig. 6 entspricht, erhielten wir aber auch Spuren derselben Länge mit erheblich geringerem Kornabstand. Wir haben für solche Spuren die Kornabstand-Reichweitekurve in Fig. 6 aufgetragen (gestrichelte Kurve α). Sie schließt sich zwanglos an die mit α-Teilchen radioaktiver Energien gemessene Kurve α (ausgezogene Kurve) an.

Fig. 8 zeigt Teilstücke zweier Spuren in 500facher Vergrößerung, die jeweils eine Reichweite von etwa 3700 μ in der photographischen Schicht besitzen, und von denen ein Teilchen zu Kurve *H* (Proton), das andere zu Kurve α gehört.

Es erscheint uns demnach wahrscheinlich, daß solche Teilchen größere Kernladung bzw. größere Masse als Protonen haben und vermutlich α-Teilchen sind. Das Teilchen der Fig. 8a (Proton) hat eine Energie von etwa $25 \cdot 10^6$ eV, während dem Teilchen 8b als α-Teilchen eine Energie von mehr als 10^8 eV zuzuschreiben wäre.

Aber auch die in Fig. 2, 3 und 4 wiedergegebenen Kernprozesse enthalten Teilchen hoher Energie, die wir als Kerne mit mindestens der Masse und Ladung des α-Teilchens ansehen müssen.



Links:

Fig. 4. Zertrümmerungsprozeß, registriert in 18000 m Höhe; mit 10 Trümmerteilchen (Vergrößerung 250fach).

Rechts:

Fig. 7. Protonspur aus der Stratosphäre. Vertikale photographische Platte mit 1 mm Paraffinfolie bedeckt. Teilchenenergie $> 20 \cdot 10^6$ eV; die Spur tritt an beiden Oberflächen der Schicht aus; Länge in der Schicht 2500 μ. (Zur besseren Wiedergabe ist der geringe Schleiergrund wegretuschiert; Vergrößerung 85fach.)

In Tabelle II und III haben wir beispielsweise das Ergebnis der Auswertung der Teilchenenergie der in Fig. 2 und 3 wiedergegebenen Prozesse zusammengestellt und die Teilchenart mit Hilfe der Reichweite und des mittleren Kornabstandes ermittelt.

Tabelle II
Energieauswertung der Teilchen von Fig. 2

Teilchen	Mittlerer Kornabstand in μ	Lage des Spurendes[1] in μ	Photographische Reichweite in μ	Energie in eV	Teilchenart
1	3,26	0	450	$32 \cdot 10^6$	α
2	1,7	21,5	24,0	$5 \cdot 10^6$	α
3	2,1	3,5	280	$>24 \cdot 10^6$	K
4	1,75	21,5	14,0	$3,4 \cdot 10^6$	α
5	8,6	0	173	$>15 \cdot 10^6$	H
Zentrum	—	16	—	—	—
Schichtdicke..	—	25	—	—	—

Gesamtenergie $\sim 80 \cdot 10^6$ eV

Tabelle III
Energieauswertung der Teilchen von Fig. 3

Teilchen	Mittlerer Kornabstand in μ	Lage des Spurendes[1] in μ	Photographische Reichweite in μ	Energie eV	Teilchenart
1	5,4	23	29		
2	11,9	25	455	$>20 \cdot 10^6$	H
3	3,4	18	44	$1,95 \cdot 10^6$	H
4	1,75	21	185	$>18 \cdot 10^6$	K od. α
Zentrum	—	1,7	—	—	—
Schichtdicke..	—	25	—	—	—

Gesamtenergie $> 40 \cdot 10^6$ eV

Bei einigen Teilchen, deren Spur an einer Schichtfläche endigt, z. B. Teilchen 5 von Tabelle II, deren Reichweite also größer ist als die photographische Bahnspur, wurde die Energie bzw. Reichweite aus dem mittleren Kornabstand nach Fig. 6 extrapoliert.

Die Gesamtenergie der Teilchen eines solchen Prozesses kann die Größe von 10^8 eV erreichen; es ist dabei zu beachten, daß unter Umständen bei einem solchen Prozeß Neutronen emittiert werden, die keine direkten Spuren — höchstens durch ein sekundäres Proton — liefern. Demnach könnte das primäre Teilchen, das den Prozeß ausgelöst hat, eine Energie besitzen, die noch merklich über 10^8 eV liegt.

1) Abstand von der Schichtoberfläche (K = Kern, H = Proton, α = α-Teilchen).

Bemerkenswert ist bei den beiden abgebildeten Kernprozessen besonders Teilchen 4 von Fig. 3. Der mittlere Kornabstand seiner Spur beträgt 1,75 μ, ist also eher kleiner als der mittlere Kornabstand, der nach Kurve α (gestrichelt) von Fig. 5 bei der gemessenen Reichweite von 185 μ zu erwarten wäre. Aus der Reichweite-Energiebeziehung für α-Teilchen (vgl. Fig. 5 bzw. Tabelle I) ergibt sich demnach eine Energie von mindestens $18 \cdot 10^6$ eV. Möglicherweise handelte es sich sogar um einen Kern noch höherer Ordnungszahl, dem dann eine noch größere Energie zuzuschreiben wäre.

Daß es sich um ein hochionisierendes Teilchen handelt, beweist auch das Mikrobild seiner Bahnspur, von der Fig. 9a ein Teilstück in 1000facher Vergrößerung zeigt. In Fig. 9b sind versuchsweise bei derselben Vergrößerung Spuren von α-Teilchen des Polonium wiedergegeben. Gelegentlich beobachtet man bei α-Teilchenspuren, daß auch außerhalb der eigentlichen Bahnspur Körner auftreten, die von der durch das Teilchen gebildeten Ionenkolonne getroffen und deshalb entwickelbar wurden. Diese Erscheinung ist bei der Bahnspur dieses Teilchens ganz stark ausgeprägt und kann nur durch sein hohes Ionisierungsvermögen gedeutet werden. Sehr deutlich zeigt dies auch das in Fig. 10 mit 1000facher Vergrößerung wiedergegebene Zentrum des Kernprozesses von Fig. 4. Man erkennt, vom Mittelpunkt ausgehend, 5 (kurze) dichte Spuren, die offensichtlich energiereichen Kernen angehören. Die Korndichte ist ganz wesentlich höher als bei den beiden Protonspuren a und b, oder der Spur d, die einem α-Teilchen zuzuschreiben ist. Die Erscheinung der Doppelkörner ist besonders ausgeprägt bei der Spur e zu sehen. Interessant ist noch Spur c, die, vom Zentrum ausgehend, zunächst sehr dicht ist (Kern), um sich dann vermutlich als Spur eines schwächer ionisierenden Teilchens fortzusetzen.

Neben Kernprozessen mit Trümmerteilchen hoher Energie treten auch Prozesse auf, die sich durch eine große Zahl emittierter Trümmer auszeichnen. Wir geben in Fig. 11 einen solchen Kernprozeß ohne Auswertung wieder, der bei Versuchen auf dem Jungfraujoch[1]) registriert wurde. Die Gesamtzahl der Trümmer beläuft sich auf 14 Teilchen und dürfte die Höchstzahl der bei solchen Prozessen bisher beobachteten Teilchenzahl darstellen.

Die Häufigkeit der Kernprozesse nimmt mit abnehmender Höhe stark ab, wie unsere Mes-

1] An dieser Stelle sei der Leitung der Forschungsstation Jungfraujoch gedankt, ferner Herrn Diplomingenieur Magun (Stuttgart) und Herrn Hausverwalter Wiederkehr (Jungfraujoch) für die Betreuung der photographischen Platten.

sungen in verschiedenen Höhen gezeigt haben. Wir werden darüber in einer späteren Mitteilung berichten.

Zusammenfassung

Die direkten Bahnspuren von schweren Teilchen und Kernzertrümmerungen der Ultrastrahlung wurden in der photographischen Schicht registriert. Aus der Reichweite der Teilchen in der photographischen Schicht und aus der Korndichte der Bahnspur kann ihre Energie bestimmt und auf die Art des Teilchens geschlossen werden.

Neben Spuren von Protonen werden auch solche gefunden, die α-Teilchen bzw. Atomkernen hoher Energie zugeschrieben werden. Es werden Kernzertrümmerungen beobachtet, bei denen bis zu 14 Trümmerteilchen emittiert werden.

Die Aufstiege sowie ein großer Teil der experimentellen Untersuchungen wurden am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart von 1935 bis 1937 durchgeführt. Herrn Prof. Regener danke ich für die Bereitstellung der Mittel, die zum Teil einer Bewilligung der Helmholtz-Gesellschaft entstammen. Einige Institutskollegen haben freundschaftlicherweise bei den Stratosphärenaufstiegen mitgeholfen.

Der I.G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa), insbesondere Herrn Professor Eggert, danke ich für die Unterstützung der photographischen Untersuchungen. (E. Sch.)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Überlassung der zur Auswertung der Platten gebrauchten Mikroskopeinrichtung zu danken.

Herrn Professor Heisenberg verdanken wir Hinweise in der Diskussion der Arbeit.

Literaturverzeichnis

1) E. Schopper, Naturwiss. **25**, 557, 1937.
2) R. L. Brode und M. A. Starr, Phys. Rev. **53**, 3, 1937.
3) M. Blau und H. Wambacher, Nature **140**, 585, 1937.
4) G. H. Rumbaugh, G. L. Locher, R. T. Wilkins und H. Helens, Nat. Geogr. Soc., Strat. Series 2.
5) T. Takeuchi, T. Inai, T. Sugita und M. Huzisawa, Proc. Math.-phys. Soc. Japan (3) **19**, 38, 1937.
6) A. Filipow, G. Idanow und J. Gurewich, Acad. Sci. URSS. **18**, 181, 1938.
7) H. J. Taylor, D. Fraser und V. D. Dabholkar, Nature **141**, 472, 1938.
8) W. Heisenberg, Ber. Sächs. Akad. Wiss., math.-phys. K. **89**, 369, 1937.
9) E. Schopper, Z. angew. Photogr. **1**, 21, 1938.
10) D. B. Parkinson, R. G. Herb, J. C. Bellamy und C. M. Hudson, Phys. Rev. **52**, 75, 1937.
11) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. **135**, 132, 1922; G. Mano, J. phys. et rad. **5**, 628, 1934; M. A. Tuve, N. P. Heydenburg und L. R. Hafstadt, Phys. Rev. **50**, 806, 1936.
12) H. Bethe und W. Heitler, Proc. Roy. Soc. **146**, 83, 1934.

Dessau, am 7. September 1938.

(Eingegangen 12. September 1938)

Die Streuung von Röntgenstrahlen durch ein System von rotierenden Molekülen

Von Chr. Finbak

Schon im Jahre 1915 hat P. Debye[1]) eine Theorie für die Streuung von Röntgenstrahlen an einem Elektronensystem abgeleitet. Er betrachtet einen Elektronenhaufen, der aus p Individuen besteht. Die Elektronen verharren, solange keine äußere Störung vorhanden ist infolge der statischen und kinetischen Kräfte, welche innerhalb des Haufens wirksam sind, in konstanten gegenseitigen Abständen.

Die Bewegungsgeschwindigkeiten innerhalb des Haufens sind so klein, daß die Lagenänderung eines der Elektronen während der Zeit einer Schwingung der auffallenden Lichtwelle klein ist gegenüber der zugehörigen Wellenlänge. Die Eigenfrequenz einer Störung des Systems muß viel kleiner als die Frequenz der Welle sein.

Auf Grund der Maxwellschen Gleichungen hat nun Debye folgenden Satz abgeleitet:

Fällt auf das betrachtete Elektronensystem eine unpolarisierte Welle, dann kann das Verhältnis v der in großem Abstande R unter den Richtungscosinus α, β, γ beobachtbaren Intensität zur auffallenden Intensität aus der Formel

$$v_p = \frac{e^4(1+\alpha^2)}{m^2 c^4 2 R^2} \sum\sum e^{ik[(\alpha-1)(x_n-x_m)+\beta(y_n-y_m)+\gamma(z_n-z_m)]} \qquad (1)$$

berechnet werden.

Hierbei bedeuten: — e die Ladung und m die Masse eines Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, $k = \frac{\omega}{c}$, wo ω die Frequenz der Lichtwelle, x_n, y_n, z_n die Koordinaten eines Elektrons innerhalb des Systems. Die Lichtwelle fällt in

1) P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **46**, 809 1915.

Richtung der positiven x-Achse des rechtwinkligen Koordinatensystems ein.

Besteht nun das System aus i Gruppen von j Elektronen, und sind die Gruppen gleichgebaut und von gleicher Orientierung im Raume, so daß sie durch Translation ineinander übergeführt werden können, dann ist es möglich, die Koordinaten aller Elektronen im Systeme in der folgenden Weise anzugeben:

Innerhalb jeder Gruppe wird ein Koordinatensystem gewählt und die Koordinatensysteme aller Gruppen sollen dieselbe Lage und Orientierung gegenüber den Elektronen der Gruppe haben. Die Koordinaten der Elektronen einer Gruppe werden für alle Gruppen dieselben, und wir bezeichnen diese Koordinaten mit u_k, v_k, w_k oder für ein anderes Elektron mit u_l, v_l, w_l.

Der Nullpunkt des speziellen Koordinatensystems einer Gruppe hat, auf das ursprüngliche Koordinatensystem des Elektronenhaufens zurückgeführt, die Koordinaten x_r, y_r, z_r oder x_s, y_s, z_s. Die Koordinatensysteme aller Gruppen und das ursprüngliche Koordinatensystem sind außerdem alle gleichgerichtet und von gleicher Orientierung im Raume.

Die Koordinaten eines der Elektronen im Systeme können, auf das ursprüngliche Koordinatensystem bezogen, in der folgenden Weise ausgedrückt werden:

$$u_k + x_r\,, \qquad v_k + y_r\,, \qquad w_k + z_r$$

bzw.

$$u_l + x_s\,, \qquad v_l + y_s\,, \qquad w_l + z_s\,.$$

Werden diese Koordinaten in den Ausdruck für v_p eingeführt, bekommt man:

$$\left.\begin{aligned} v_p = j \Bigg[& T^2 i + T^2 \sum_1^{i\,\prime} \sum_1^{i\,\prime} e^{ik[(\alpha-1)(u_k-u_l)+\beta(v_k-v_l)+\gamma(w_k-w_l)]} \Bigg] \\ & + \Bigg[T^2 i + T^2 \sum_1^{i\,\prime} \sum_1^{i\,\prime} e^{ik[(\alpha-1)(u_k-u_l)+\beta(v_k-v_l)+\gamma(w_k-w_l)]} \Bigg] \\ & \times \Bigg[\sum_1^{j\,\prime} \sum_1^{j\,\prime} e^{ik[(\alpha-1)(x_r-x_s)+\beta(y_r-y_s)+\gamma(z_r-z_s)]} \Bigg]. \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

Hier ist

$$T^2 = \frac{c^4 (1+\alpha^2)}{2\, m^2 c^4 R^2}\,.$$

Der Ausdruck:

$$T^2 i + T^2 \sum_1^{i\,\prime} \sum_1^{i\,\prime} e^{ik[(\alpha-1)(u_k-u_l)+\beta(v_k-v_l)+\gamma(w_k-w_l)]} = v_i$$

ist das v_p einer der Gruppen des Systems, und das erste Glied im Ausdrucke für v_p ist gleich v_i mal der Anzahl der Gruppen. Das zweite Glied ist gleich v_i mal einer Funktion der Koordinaten der verschiedenen Gruppen im ursprünglichen Koordinatensysteme.

Rotieren nun die Gruppen synchron und kugelsymmetrisch ohne Translation, dann bekommen wir[1]) als Mittelwerte für v_p

$$\left.\begin{aligned} \bar{v}_p = j \Bigg[& i T^2 + T^2 \sum_1^{i\,\prime} \sum_1^{i\,\prime} \frac{\sin\left(2 k s_{mn} \sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{2 k s_{mn} \sin\frac{\vartheta}{2}} \Bigg] \\ & + \Bigg[i T^2 + T^2 \sum_1^{i\,\prime} \sum_1^{i\,\prime} \frac{\sin\left(2 k s_{mn} \sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{2 k s_{mn} \sin\frac{\vartheta}{2}} \Bigg] \cdot \Bigg[\sum_1^{j\,\prime} \sum_1^{j\,\prime} e^{ik[(\alpha-1)(x_r-x_s)+\beta(y_r-y_s)+\gamma(z_r-z_s)]} \Bigg]. \end{aligned}\right| \qquad (3)$$

Hier ist s_{mn} die Länge der Verbindungslinie vom n^{ten} zum m^{ten} Elektron einer Gruppe, und die Richtung mit den Richtungscosinus α, β, γ bildet den Winkel ϑ mit der Einfallsrichtung der primären Strahlen.

Rotiert nun das ganze System kugelsymmetrisch und unabhängig von der Rotation der Gruppen, so bekommen wir in ganz analoger Weise als Mittelwerte für v_p:

1) P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **46**, 809, 1915; P. Ehrenfest, Amsterdam Acad. Sci. **23**, 1132, 1915.

$$\bar{v}_p = j\left[iT^2 + T^2 \sum_1^i{}' \sum_1^i{}' \frac{\sin\left(2ks_{mn}\sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{2ks_{mn}\sin\frac{\vartheta}{2}}\right] + \left[iT^2 + T^2 \sum_1^i{}' \sum_1^i{}' \frac{\sin\left(2ks_{mn}\sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{2ks_{mn}\sin\frac{\vartheta}{2}}\right] \cdot \left[\sum_1^i{}' \sum_1^i{}' \frac{\sin\left(2kS_{kl}\sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{2kS_{kl}\sin\frac{\vartheta}{2}}\right]. \quad (4)$$

S_{kl} ist hier der Abstand von der k^{ten} zur l^{ten} Gruppe des Systems.

Hier rotiert das ganze System räumlich frei, alle Elektronengruppen rotieren synchron und kugelsymmetrisch und die Rotation der Gruppen ist völlig unabhängig von der Rotation des ganzen Systems. Rotieren die Elektronengruppen jedoch nicht synchron, so muß der Ausdruck für v_p etwas abgeändert werden. — Das erste Glied des Ausdruckes (4):

$$j \cdot \left[iT^2 + T^2 \sum_1^i{}' \sum_1^i{}' \frac{\sin\left(2ks_{mn}\sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{2ks_{mn}\sin\frac{\vartheta}{2}}\right] = j \cdot f^2 \quad (5)$$

bleibt unverändert, denn die Elektronenabstände innerhalb einer Gruppe werden hierdurch nicht beeinflußt. Das zweite Glied aber kann nicht unverändert bleiben, denn die Abstände zwischen den Elektronen, die zu verschiedenen Gruppen gehören, werden zeitabhängig.

Wir denken uns die streuende Masse der Elektronen einer Gruppe kugelsymmetrisch im Raume verteilt in Übereinstimmung mit der mittleren Verteilung der Elektronen einer rotierenden Gruppe, und nennen $\bar{v}$ für eine solche kugelsymmetrische Elektronengruppe Ψ^2. Es kann gezeigt werden, daß $\bar{v}_p$ für ein System aus räumlich frei rotierenden Gruppen durch die folgende Formel gegeben ist:

$$\bar{v}_p = j \cdot f^2 + \Psi^2 \sum_1^i{}' \sum_1^i{}' \frac{\sin\left(2kS_{kl}\sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{2kS_{kl}\sin\frac{\vartheta}{2}} \cdot \quad (6)$$

Formel (4) kann in Formel (6) übergeführt werden, wenn der Faktor

$$\left[T^2 i + T^2 \sum_1^i{}' \sum_1^i{}' \frac{\sin\left(2ks_{mn}\sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{2ks_{mn}\sin\frac{\vartheta}{2}}\right]$$

im zweiten Gliede des Ausdruckes (4) durch die Funktion Ψ^2 ersetzt wird.

Besteht das System nicht aus rotierenden Elektronengruppen, sondern aus räumlich frei rotierenden Molekülen, dann ist in der Formel (6) f^2 durch $\bar{v}$ für das Molekül zu ersetzen, und statt Ψ^2 müssen wir $\bar{v}$ für ein „kugelsymmetrisches" Molekül einführen.

Das Molekül wird in derselben Weise „kugelsymmetrisch" gemacht, wie oben für eine Elektronengruppe gezeigt worden ist.

Ein Kristallgitter aus kugelsymmetrisch frei rotierenden Molekülen hat ein anderes Streuvermögen als ein solches, wo die rotierenden Moleküle durch „kugelsymmetrische" Moleküle ersetzt sind. Nicht nur die Abstände zwischen den rotierenden Molekülen müssen berücksichtigt werden, sondern auch die Abstände der Atome innerhalb des Moleküls. Ähnliche Verhältnisse gelten selbstverständlich auch, wenn das System eine Flüssigkeit ist.

Die Sachlage wird ganz analog, wenn die Rotation der Moleküle nicht kugelsymmetrisch ist. Ein derartiges System haben wir z. B. in einem Kristallgitter, wo die Moleküle um eine feste kristallographische Richtung als Achse rotieren.

Es ist somit sehr wahrscheinlich, daß aus rotierenden Molekülen gebaute Kristallgitter charakteristische Röngendiagramme geben werden, und besonders bei Molekülen mit schweren Atomen in den peripheren Teilen werden Abweichungen von gewöhnlichen Röntgendiagrammen zu erwarten sein.

Experimentelle Untersuchungen haben diese Annahme auch bestätigt.[1])

1) Chr. Finbak, Tids. f. kym. ag bergv. Nr. 9, 1937 und Nr. 6, 1938; Arch. f. Math. og Nat. B. XLII, Nr. 1 (1938).

Oslo, Chemisches Institut der Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, September 1938.

(Eingegangen 28. September 1938)

Brechungsexponent und Molrefraktion des Methans bzw. des Deuteromethans

Von O. E. Frivold, O. Hassel und E. Hetland

In Fortsetzung früherer Arbeiten[1]) über das Brechungsvermögen von Wasserstoff- und Deuteriumverbindungen haben wir die beiden Verbindungen CH_4 bzw. CD_4 untersucht. Diese wurden aus CO_2 und H_2 (bzw. D_2) durch katalytische Reduktion über feinverteiltem Nickel dargestellt. Für wertvolle Hilfe bei dieser Arbeit haben wir Herrn Dr.-Ing. J. A. Hveding bestens zu danken. Am Schluß der Arbeit wurde schließlich eine Portion CD_4 untersucht, die uns Herr Prof. Dr. K. Clusius freundlichst zur Verfügung stellte. Diese Portion war aus 99,95prozentigem D_2O dargestellt, während das von uns benutzte Deuteriumgas nur 98prozentig war.

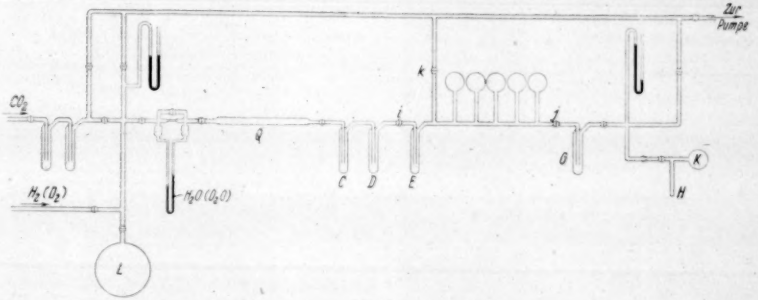


Fig. 1.

Die Reduktion des CO_2 fand in einer Reaktionsröhre Q statt (vgl. Fig. 1), die elektrisch auf 310° C erhitzt wurde. Die Mischung von CO_2 mit überschüssigem H_2 (bzw. D_2;) im Verhältnis 1:5 strömte aus dem Behälter L in die Röhre Q; das bei der Reaktion gebildete Wasser wurde in den Fallen C und D kondensiert. C war mit Eiswasser gekühlt, D dagegen mit Azeton und fester Kohlensäure. Zur Kühlung der Falle E wurde flüssiger Stickstoff verwendet; das hier kondensierte Methan war deshalb praktisch frei von Wasser. Zwischen den Hähnen i, j und k befindet sich nun Methan und der überschüssige Wasserstoff. Um das Methan von Wasserstoff zu befreien, wurde langsam abgepumpt, während die Hauptmenge des Methans in der mit unter vermindertem Druck siedendem Stickstoff gekühlten Falle G ausgefroren wurde. Zwischen j und G befand sich eine in der Fig. 1 nicht eingezeichnete Falle, die mittels flüssiger Luft gekühlt war und in der eventuell noch vorhandenes Wasser bzw. Kohlensäure zurückgehalten werden sollte. Das Methan wurde nun in den schon früher evakuierten Behälter K in der Weise übergeführt, daß die seitlich angesetzte Falle H mittels (unter vermindertem Druck siedenden) Stickstoffs gekühlt wurde. Es zeigte sich, daß der Druck über dem ausgefrorenen Methan höher war als der für reines Methan berechnete, so daß angenommen werden mußte, daß es durch kleine Mengen Kohlenoxyd bzw.. Stickstoff oder Wasserstoff verunreinigt war. Um diese Spuren zu entfernen, wurde das Methan mehrmals erneut in G kondensiert und nach Auspumpen des Kolbens K wieder in denselben zurückgetrieben. Wenn nach dieser Reinigung der Dampfdruck des Methans auf den zu erwartenden Wert gesunken war, wurde die erste Bestimmung seines Brechungsvermögens durchgeführt. Das Gas wurde danach wieder in H ausgefroren und der Reinigungsprozeß wiederholt. Ergab die nun wiederholte Messung des Brechungsvermögens dasselbe Resultat wie vorher, wurde das Gas als einwandfrei betrachtet.

Die Meßanordnung war bis auf einige kleine Verbesserungen die in unserer letzten Arbeit beschriebene. Während die Messung des Druckes früher mit einem offenen Manometer erfolgte und die genaue Kenntnis des Barometerstandes voraussetzte, wurde diesmal ein geschlossenes Manometer benutzt, dessen einer Zweig evakuiert wurde. Behälter K und Falle H konnten direkt mit der Meßapparatur verbunden werden und nach den Messungen wieder an die in der Zeichnung angegebene Stelle angeschlossen

1) O. E. Frivold, O. Hassel und T. Skjulstad, Physik. Zeitschr. **37**, 134, 1936; O. E. Frivold, O. Hassel und S. Rustad, Physik. Zeitschr. **38**, 191, 1937; O. E. Frivold, O. Hassel und E. Hetland, Physik. Zeitschr. **39**, 224, 1938.

werden. Wir haben in der beschriebenen Weise 2 Liter des gewöhnlichen Methans und 2 Liter Deuteromethan (von Atmosphärendruck) dargestellt und gemessen. Außerdem wurde eine Portion Deuteromethan gemessen, die uns von Herrn Prof. Dr. K. Clusius in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde.

Aus Platzgründen begnügen wir uns mit der Wiedergabe der Messungen mit den Wellenlängen $\lambda = 4046{,}6$ Å und 6562,9 Å. In den Tabellen I und II sind die Meßresultate für CH_4, in den Tabellen IIIa und IVa für das von uns dargestellte CD_4, und in den Tabellen IIIb und IVb diejenigen für das von K. Clusius dargestellte CD_4 zusammengestellt, und zwar genau in derselben Weise, wie es in unserer letzten Arbeit der Fall war. Für den Ausdehnungskoeffizienten α wurde der Wert $0{,}0036604 + 0{,}00003\,\frac{H}{76}$, für φ der Wert 0,0024 eingesetzt [1]).

Eine Übersicht über die erhaltenen Resultate geben die Tabellen Va bzw. Vb, in denen n_0-Werte sowie Molrefraktionen von CH_4 und CD_4 und deren Differenzen zusammengestellt sind. Das CD_4 der Tabelle Va ist das von uns dargestellte, das in Vb dasjenige von K. Clusius.

Tabelle I

CH_4, $\lambda = 4046{,}6$ Å

N	t	H	$(n_0 + 1)\,10^6$
350,36	16,85	50,390	452,83
350,37	16,86	50,387	452,89
350,36	16,87	50,392	452,85
350,83	16,40	50,376	452,86
350,85	16,42	50,378	452,90
350,87	16,44	50,387	452,87
350,68	16,54	50,377	452,87
350,70	16,55	50,382	452,87
350,70	16,55	50,383	452,86

Mittelwert: $452{,}87 \pm 0{,}01$

Tabelle II

CH_4, $\lambda = 6562{,}9$ Å

N	t	H	$(n_0 + 1)\,10^6$
245,72	16,68	59,014	439,40
245,70	16,70	59,011	439,41
245,72	16,70	59,013	439,44
245,51	16,53	58,937	439,42
245,53	16,54	58,943	439,42
245,56	16,54	58,953	439,40
245,64	16,56	58,973	439,43
245,63	16,56	58,975	439,39
245,67	16,56	58,980	439,43

Mittelwert: $439{,}42 \pm 0{,}01$

1) Krit. Tabl. III, S. 14 bzw. 3.

Tabelle IIIa

CD_4, $\lambda = 4046{,}6$ Å

N	t	H	$(n_0 + 1)\,10^6$
250,67	16,25	36,492	446,60
250,68	16,25	36,492	446,62
250,72	16,28	36,494	446,71
250,79	16,34	36,521	446,60
250,83	16,35	36,521	446,68
250,78	16,36	36,526	446,55
300,84	17,38	43,970	446,49
300,82	17,40	43,974	446,45
300,90	17,41	43,972	446,60

Mittelwert: $446{,}59 \pm 0{,}02$

Tabelle IIIb

CD_4, $\lambda = 4046{,}6$ Å

N	t	H	$(n_0 + 1)\,10^6$
300,63	16,01	43,752	446,28
300,64	16,05	43,764	446,24
300,65	16,13	43,771	446,34
300,68	16,33	43,819	446,17
300,77	16,36	43,830	446,36
300,79	16,43	43,835	446,32
300,80	17,19	43,949	446,35
300,74	17,24	43,963	446,20
300,76	17,30	43,971	446,24
300,65	17,50	43,991	446,18
300,70	17,54	43,995	446,28
300,70	17,54	44,000	446,23

Mittelwert: $446{,}27 \pm 0{,}02$

Die Fig. 2 zeigt die Dispersionskurven des CH_4 und der beiden hier (1) und in München (2) dargestellten CD_4-Portionen.

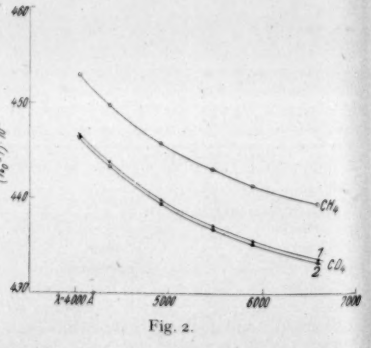


Fig. 2.

Man erkennt, daß die Differenz zwischen den beiden Meßreihen an CD_4 sehr klein ist, aber doch größer als nach der Meßgenauigkeit zu erwarten ist. Ein Teil dieses Unterschiedes (ungefähr ein

Tabelle IVa

CD_4, $\lambda = 6562{,}9$ Å

N	t	H	$(n_0 - 1)\,10^6$
180,44	16,41	43,922	433,34
180,46	16,41	43,916	433,45
180,50	16,42	43,920	433,52
180,65	16,47	43,956	433,60
180,71	16,48	43,957	433,75
180,74	16,48	43,968	433,71
200,46	16,59	48,794	433,57
200,49	16,60	48,794	433,65
200,51	16,60	48,799	433,65
200,79	16,64	48,884	433,56
200,81	16,65	48,883	433,63
200,80	16,65	48,886	433,58

Mittelwert: $433.58 \pm 0{,}03$

Tabelle IVb

CD_4, $\lambda = 6562{,}9$ Å

N	t	H	$(n_0 - 1)\,10^6$
190,36	17,00	46,434	433,16
190,37	17,00	46,431	433,34
190,36	17,02	46,435	433,31
190,61	17,08	46,508	433,29
190,61	17,09	46,511	433,28
190,63	17,10	46,516	433,29
190,79	15,52	46,288	433,41
190,85	15,54	46,302	433,45
190,88	15,60	46,316	433,45
191,01	15,72	46,381	433,34
191,00	15,74	46,386	433,30
191,00	15,75	46,389	433,29

Mittelwert: $433.33 \pm 0{,}02$

Tabelle Va

λ Å	Gas	n_0	R	$R_{CH_4} \div R_{CD_4}$
4046,6	CH_4	1,00045287	6,767	0,094
	CD_4	1,00044659	6,673	
4358,3	CH_4	1,00044974	6,720	0,089
	CD_4	1,00044377	6,631	
4916,0	CH_4	1,00044568	6,659	0,087
	CD_4	1,00043980	6,572	
5460,8	CH_4	1,00044304	6,620	0,088
	CD_4	1,00043714	6,532	
5893,0	CH_4	1,00044133	6,594	0,085
	CD_4	1,00043558	6,509	
6562,9	CH_4	1,00043942	6,566	0,087
	CD_4	1,00043358	6,479	

Tabelle Vb

λ Å	Gas	n_0	R	$R_{CH_4} \div R_{CD_4}$
4046,6	CH_4	1,00045287	6,767	0,099
	CD_4	1,00044627	6,668	
4358,3	CH_4	1,00044974	6,720	0,096
	CD_4	1,00044331	6,624	
4916,0	CH_4	1,00044568	6,659	0,094
	CD_4	1,00043938	6,565	
5460,8	CH_4	1,00044304	6,620	0,094
	CD_4	1,00043676	6,526	
5893,0	CH_4	1,00044133	6,594	0,091
	CD_4	1,00043521	6,503	
6562,9	CH_4	1,00043942	6,566	0,091
	CD_4	1,00043333	6,475	

Drittel) erklärt sich zwanglos dadurch, daß im einen Fall mit nahezu 100prozentigem Deuterium gearbeitet worden ist, im anderen Fall dagegen nur mit etwa 98prozentigem. Es bleibt immerhin noch ein Unterschied übrig, der größer ist als die möglichen Beobachtungsfehler; er deutet auf eine kleine Verunreinigung des von uns dargestellten CD_4 hin[1]). Was die Messungen an CH_4 betrifft, so liegen unsere Werte ein wenig tiefer als diejenigen von Tausz und Hornung[2]) sowie die neuen Werte von S. Friberg[3]). Da von T. Larsén[4]) die Meßwerte Fribergs für CH_4 benutzt wurden, so sind die Differenzen der Refraktion des CH_4 und CD_4 nach ihm etwas größer als von uns gefunden, obwohl unsere und seine Werte für CD_4 recht gut übereinstimmen. Um die Frage zu entscheiden, ob die Dispersionskurven der leichten und der schweren Verbindung in dem hier untersuchten Spektralgebiet nach kleinen Wellenlängen hin divergieren, muß man zum mindesten Messungen an CH_4 und CD_4 von denselben Beobachtern zur Verfügung haben. Wie aus den Tabellen Va und Vb ersichtlich, deuten unsere Zahlen tatsächlich darauf hin, daß eine kleine Divergenz vorhanden ist. Eine sichere Entscheidung kann jedoch nur durch eine Methode erbracht werden, nach der ein mehr direkter Vergleich der beiden Proben möglich ist. Ein solcher Vergleich wurde kürzlich im Falle des H_2S bzw. D_2S durchgeführt, wo wir nach den früheren unabhängigen Messungen gleichfalls die Frage offen lassen mußten, ob im betrachteten Spektralgebiet eine Divergenz vorhanden ist[1]). Das Ergebnis war hier, daß tatsächlich eine kleine Divergenz nach kleinen Wellenlängen hin auf-

1) Es besteht allerdings noch die Möglichkeit, daß das Deuteriumgas etwas kleineren D_2-Gehalt als 98 Proz. (möglicherweise 96–97 Proz.) gehabt haben kann.

2) J. Tausz und G. Hornung, Zeitschr. f. techn. Phys. **8**, 338, 1927.

3) S. Friberg, Diss. Lund 1933.

4) T. Larsén, Zeitschr. f. Phys. **105**, 164, 1937.

1) Frivold, Hassel und Hetland, l. c.

tritt, was übrigens aus theoretischen Gründen auch zu erwarten ist. Die betreffenden Messungen sollen demnächst in einer ausführlicheren Zusammenstellung unserer Arbeiten über Refraktion von Deuteroverbindungen publiziert werden.

Wir danken Norsk Hydro-Elektrisk Kvælstofaktieselskab für Unterstützung der Arbeit und für die Überlassung hochprozentigen D_2O sowie des Deuteriumgases. Der verwendete Monochromator (von Zeiß, Jena) konnte dank einer Bewilligung des „Statens Forskningsfond" bzw. des „Nansenfondet" beschafft werden.

Oslo, Physikalisches und Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Oktober 1938.

(Eingegangen 20. Oktober 1938.)

Der Faradayeffekt in schwerem Wasser

Von F. Gabler

Über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in schwerem Wasser liegen bisher nur ganz wenige Untersuchungen vor. Sie seien deshalb im folgenden durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Verdetschen Konstanten bei verschiedenen Wellenlängen ergänzt, welche sich auf leichtes Wasser (H_2^1O), schweres Wasser (H_2^2O) und auf eine Mischung von beiden erstrecken.

Meßanordnung

Als Lichtquelle diente eine Osram-Dampflampe (für 5461 Å die Type HgH und für 5893 Å eine Natriumspektrallampe) in Verbindung mit einem geeigneten Filter, wie es z. B. Schmidt[1]) angibt. Die Zelle aus Jenaer Geräteglas, zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit, war ein zylindrisches Rohr (Lichtweite etwa 6 mm, Länge etwa 48 mm), an den Enden mit aufgeschmolzenen Planplatten abgeschlossen. Hierbei kann – da die Zelle Handarbeit ist – eine vollkommene Parallelstellung beider Platten nicht erreicht werden; der dadurch entstehende kleine Keilfehler bringt jedoch den Vorteil, daß die vielfachen Reflexionen aus dem Strahlengang ausscheiden. Hingegen ist streng auf sorgfältigste Kühlung der Verschlußplatten zu achten; eine allfällige Spannungsdoppelbrechung fälscht zwar, solange sie klein bleibt, die Meßresultate nicht merklich, doch vermindert sie die Empfindlichkeit der Messung unter Umständen ganz bedeutend. Nach oben hin trug die Zelle einen nach Art eines Claisenkolbens geformten Ansatz, der zum Einführen eines Quecksilberthermometers und zum Eindestillieren der Probe diente. Um eine beliebige und konstante Temperatur einstellen zu können, war der Zellenkörper von einem zweiteiligen, massiven Leichtmetallgußstück umgeben, das eine elektrische Heizung trug; im übrigen war dieser Ofen ganz ähnlich einer früher beschriebenen Konstruktion[1]), die sich außerordentlich bewährt hatte. Er ermöglichte es, eine während der Dauer einer Messung auf 0,1° konstante Temperatur einzuhalten. Die Zelle samt diesem Ofen fand zwischen den längsdurchbohrten Polschuhen eines Weißschen Elektromagneten Platz; bei den vorliegenden Messungen wurde die Poldistanz mit 73 mm, die Feldstärke mit etwa 4900 Gauß gewählt. Obwohl sich unter diesen Verhältnissen die magnetische Feldstärke längs des Lichtweges in der Zelle als gut konstant erwies, wurde, um Unsicherheiten durch die Feldmessung auszuschließen, auf Absolutmessungen der Verdetschen Konstante verzichtet, zumal ja solche an gewöhnlichem Wasser vorliegen, die einen einwandfreien Anschluß von Verhältniswerten erlauben. So war nur darauf zu achten, daß für alle Messungen gleiche Versuchsbedingungen bestehen. Diese wurden erstens durch genaues Einstellen und Messen des Magneterregerstromes und zweitens durch sorgfältiges Justieren der Zelle gegen den Strahlengang und den Magneten erreicht.

Als Polarisator stand ein Glansches Prisma in Verwendung, während die Drehung der Polarisationsebene mit einem Schönrockschen Prisma gemessen wurde. Dieses ist ein Halbschattenprisma[2]), dessen beide Gesichtsfeldhälften dem Licht einen völlig symmetrischen Durchgang gestatten und das auch sonst, für jede Wellenlänge geeignet, frei von allen systematischen Fehlern ist. Die verhältnismäßig große Lichtintensität, die dank der Verwendung der Dampflampen zur Verfügung stand, ermöglichte ein Prisma mit einen Halbschattenwinkel 2ε von nur 2° zu verwenden, was bei sorgfältiger Justierung eine Einstellgenauigkeit von etwa 0,01 bis 0,02° zuließ.

Das untersuchte schwere Wasser (Fabrikat der Norsk Hydro-Elektr. Kvaelstof A. S.) hatte eine Dichte $d_4^{20} = 1{,}10495$, was einem Gehalt von 99,6 g H_2^2O auf 100 g Flüssigkeit entspricht. Die Mischung von leichtem und schwerem Wasser, bestehend aus 54,2 Gewichtsteilen H_2^2O und 45,8 Gewichtsteilen H_2^1O wurde durch Auswägen

1) Th. W. Schmidt, Zeitschr. f. Instr.-Kd. **55**, 336, 1935.

1) F. Gabler und P. Sokob, Zeitschr. f. techn. Phys. **17**, 197, 1936.

2) Vgl. hierzu O. Schönrock im Handbuch der Physik von Geiger und Scheel, Bd. XIX, sowie F. Gabler und P. Sokob, Zeitschr. f. Instr.-Kd. **58**, 301, 1938.

hergestellt. Vor ihrer Verwendung waren alle Proben sorgfältigst destilliert worden.

Meßergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Drehung wurde im Bereich von 15–97° C für die eingangs genannten drei Flüssigkeiten gemessen. Nach Abzug der durch die Endplatten verursachten Drehung, die man leicht aus einem Leerversuch ermittelt, ließen sich alle Beobachtungen jeder Meßreihe sehr gut in der Form $\varphi = A - B\vartheta - C\vartheta^2$ darstellen; in ihr bedeuten φ den Drehungswinkel, ϑ die Temperatur und A, B, C drei positive Konstanten. Mit Hilfe der von Rodger und Watson[1]) bestimmten Verdetschen Konstanten V von leichtem Wasser, nämlich $V = 0{,}01309$ min/Gauß · cm für 20° C und 5893 Å, wurden die nachstehenden Formeln, denen eine Genauigkeit von $\pm 0{,}00003$ min/Gauß · cm beizumessen ist, berechnet:

1. Leichtes Wasser H_2^1O.

$V = 0{,}01543 - 4{,}6 \cdot 10^{-7}\,\vartheta - 4{,}3 \cdot 10^{-8}\,\vartheta^2$, für $\lambda = 5461$ Å.

$V = 0{,}01311 - 3{,}1 \cdot 10^{-7}\,\vartheta - 3{,}8 \cdot 10^{-8}\,\vartheta^2$, für $\lambda = 5893$ Å.

2. Schweres Wasser H_2^2O [2]).

$V = 0{,}01486 - 3{,}8 \cdot 10^{-7}\,\vartheta - 5{,}0 \cdot 10^{-8}\,\vartheta^2$, für $\lambda = 5461$ Å.

$V = 0{,}01256 - 1{,}8 \cdot 10^{-7}\,\vartheta - 3{,}4 \cdot 10^{-8}\,\vartheta^2$, für $\lambda = 5893$ Å.

3. Mischung $H_2^1O + H_2^2O$ mit 54,2 v. H. Gewichtsteilen H_2^2O.

$V = 0{,}01513 - 3{,}9 \cdot 10^{-7}\,\vartheta - 4{,}5 \cdot 10^{-8}\,\vartheta^2$, für $\lambda = 5461$ Å.

$V = 0{,}01283 - 1{,}8 \cdot 10^{-7}\,\vartheta - 3{,}9 \cdot 10^{-8}\,\vartheta^2$, für $\lambda = 5893$ Å.

Hierin sind die Verdetschen Konstanten in der Einheit Winkelminuten/Gauß · cm ausgedrückt.

Benutzt man zur Berechnung der Absolutwerte statt der Messungen von Rodger und Watson jene von Malleman, Gabiano und Suhner[3]), so erhält man Formeln, die mit den eben angeschriebenen bis auf 0,1 v. H. übereinstimmen; es ist also die Dispersion der Verdetschen Konstanten für leichtes Wasser in bester Übereinstimmung mit den in den Fußnoten 1 u. 3 der linken Spalte genannten Messungen[1]). Ebenso deckt sich die Temperaturabhängigkeit fast völlig mit der von Rodger und Watson gemessenen.

Die, für schweres Wasser aus den Formeln berechneten Konstanten für 20° C stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit vorzüglich mit denen von Slack[2]) und von Hagenbach[3]) überein. Im Mittel ist die Verdetsche Konstante von H_2^2O um etwa 3,9 v. H. kleiner als die von H_2^1O; ihre Dispersion ist, ebenso wie die Temperaturabhängigkeit, bei beiden Flüssigkeiten sowie bei der untersuchten Mischung praktisch dieselbe.

Im Gegensatz zu den Messungen von Slack zeigte sich jedoch die Schönrocksche Regel mit großer Genauigkeit erfüllt. Unter Zuhilfenahme der Mischungsformel berechnet man nämlich aus den Meßreihen 1 und 2 leicht die Verdetsche Konstante der Mischung zu 0,01512 bzw. 0,01281 min/Gauß · cm bei 20° C, welche Werte mit den aus der Meßreihe 3 abgeleiteten völlig übereinstimmen. Es liegt hiernach kein Anlaß zur Annahme einer nennenswerten Zahl von H^1OH^2-Molekülen vor[4]).

Zusammenfassung

Es wird die Messung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in leichtem und schwerem Wasser sowie in einer Mischung von beiden, in Abhängigkeit von der Temperatur ϑ und bei zwei verschiedenen Wellenlängen beschrieben. Die Ergebnisse, mit Hilfe der bekannten Verdetschen Konstanten für leichtes Wasser auf Absolutwerte der Verdetschen Konstanten V umgerechnet, lassen sich durch die Form $V = a - b\vartheta - c\vartheta^2$ darstellen. Für schweres Wasser und 20° C z. B. ergibt sich für die Wellenlängen 5461 bzw. 5893 Å: $V = 0{,}01483$ bzw. $V = 0{,}01254$ min/Gauß · cm, mit einem möglichen Fehler von 3 Einheiten der letzten Stelle. Die Verdetsche Konstante der untersuchten Mischung, die der Schönrockschen Regel streng folgt, liefert keinen Grund für die Annahme von H^1OH^2-Molekülen.

1) J. W. Rodger und W. Watson, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 323, 1896.

2) Diese Meßreihe gilt praktisch auch für reines H_2^2O, da die Extrapolation von 99,6 auf 100 v. H. keinen Einfluß mehr auf die 5. Dezimalstelle hat.

3) R. de Malleman, P. Gabiano und F. Suhner, C. R. **202**, 837, 1936.

1) Vgl. auch G. Bruhat und A. Guinier, Journ. de Phys. (7) **4**, 691, 1933.

2) F. G. Slack, Phys. Rev. **46**, 945, 1934.

3) A. Hagenbach, Helv. Phys. Acta **9**, 582, 1936.

4) B. Topley und H. Eyring, Journ. Chem. Phys. **2**, 217, 1934; L. Farkas, Naturwiss. **22**, 614, 640 und 658, 1934.

Wien, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im Oktober 1938.

(Eingegangen 2. November 1938)

Ein Zählrohrverstärker mit beliebigem Untersetzungsverhältnis

Von Paul Weiß

Mitteilung aus dem Institut für Höhenstrahlenforschung der Universität Berlin

Es sind bisher verschiedene Schaltungen entwickelt worden, die eine Untersetzung der von einem Geiger-Müller-Zählrohr gelieferten Impulse ermöglichen. Der größte Teil ist grundsätzlich durch die Verwendung von zwei oder vier zusammengeschalteten Röhren je Stufe mit jeweils zweifacher Untersetzung gekennzeichnet[1]). Der Aufwand an Röhren wird bei höheren Untersetzungsverhältnissen recht groß.

Eine andere grundsätzliche Methode stellt die stoßweise Auf- oder Entladung eines Kondensators dar. Eine solche Schaltung wurde unter anderem von D. W. Kerst[2]) entwickelt. Sie benutzt drei Gastrioden. Die erste liefert die Stöße gleicher Amplitude und Zeitdauer, die zweite zündet bei jedem Stoß und entlädt einen kleinen Kondensator, der immer wieder von einem großen aufgeladen wird. Nach Erreichen einer gewissen Minimalspannung an diesem großen Kondensator zündet die dritte Röhre, lädt ihn wieder auf und liefert auf diese Weise den weiter zu verwendenden untersetzten Stromstoß.

Wie bei allen Schaltungen, welche die Auf- oder Entladung eines Kondensators benutzen, läßt sich das Untersetzungsverhältnis durch entsprechende Wahl der Kapazität weitgehend verändern. Ein einwandfreies Arbeiten jedoch erfordert eine außerordentlich gute statische Isolation aller zur betreffenden Kondensatorschaltung gehörenden Bauelemente, ebenso wie höchste statische Spannungsfestigkeit des Kondensators selbst. Sonst entlädt sich dieser je nach der Länge der Impulspausen mehr oder weniger, so daß viele Stöße für die Zählung verlorengehen würden.

Beim Nachbau eines Kerst-Verstärkers zeigten sich die Schwierigkeiten, die erforderliche statische Konstanz auf längere Zeit zu erzielen. Es kam ferner häufig vor, daß die beiden letzten Thyratrone gleichzeitig durchzündeten und so das Gerät außer Betrieb setzten.

Es sollte daher versucht werden, einen Untersetzer nach der Kondensatormethode zu entwickeln, bei dem sich möglichst wenig Bauelemente in der statisch empfindlichen Kondensatorschaltung befinden; denn bei dem Gerät von Kerst gehören hierzu sogar zwei Kondensatoren, von denen der eine überdies nur eine Kapazität von 1000 pF hat, sowie zwei Thyratrone, deren statische Eigenschaften, auch abgesehen von eventuell gezündeten Gasstrecken, nicht immer einwandfrei sind, wie weiter unten gezeigt wird.

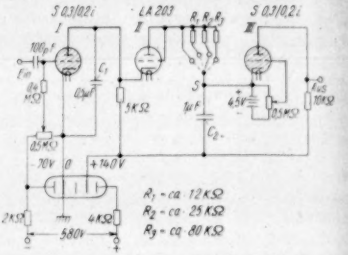


Fig. 1. Schaltbild des Untersetzers für vier verschiedene Untersetzungsverhältnisse.

Prinzipiell wurde so vorgegangen, daß eine Gastriode (Rohr *I*, Fig. 1) die Stöße gleicher Amplitude liefert und einen in den Anodenkreis gelegten Kondensator auflädt, (C_2), so daß nach Erreichen einer bestimmten Spannung ein zweites Rohr zündet (Rohr *III*).

Die Benutzung des Anodenspannungsabfalles zur Kondensatorladung ist nur dann möglich, wenn, einem Vorschlag von Herrn Prof. Kolhörster gemäß, ein Ventil eingeschaltet wird, um die Wiederentladung zu verhindern. Es wurde hierzu eine Elektronenröhre verwendet. Das Gitter wurde zur Erzielung des geringsten Innenwiderstandes auf Anodenpotential gelegt. Dies ermöglicht dann auch kleine Untersetzungsverhältnisse wie 2:1. Grundsätzlich läßt sich natürlich auch eine einfache Diode anwenden.

Fig. 1 zeigt die Schaltung des Gerätes. Der Ladungskondensator C_2 ist verhältnismäßig groß (1 μF) und liegt parallel zum Anodenwiderstand des ersten Thyratrons. Der an diesem Widerstand stoßweise auftretende Spannungsabfall liefert die Ladungsstöße über die Elektronenröhre (Loewe LA 203) und einen weiteren Widerstand R_1 bis R_3, durch dessen Größe die Elektrizitätsmenge der Ladungsstöße und damit das Untersetzungsverhältnis verändert werden kann. Die Stellungen 1—4 des Schalters *S* entsprechen hier einem Untersetzungsverhältnis von 2:1, 10:1, 20:1, 40:1. Die Widerstandswerte von R_1 bis R_3 werden am besten je mit einem Potentiometer einmal fest eingestellt. Bei Stellung 1 des Schalters *S* erhält man die Untersetzung 2:1, weil dann lediglich der Innenwiderstand des Elektronenrohres *II* wirksam ist. Durch Verändern

1) K. E. Forsman, Physik. Zeitschr. **39**, 410, 1938.

2) D. W. Kerst, Rev. Scient. Instr. **9**, 131, 1938.

der Gittervorspannung des Thyratrons *III* kann man bei Bedarf auch untersetzungslose Zählung erreichen.

Um die nötige Spannungsfestigkeit am Kondensator zu erzielen, wird an allen wichtigen Bauteilen, vor allem Röhrensockel *II* und *III* und Isolation des Schalters *S* gegen Gehäuse, Trolitulmaterial benutzt. Es sei darauf hingewiesen, daß die für die Hochfrequenztechnik entwickelten Keramikmassen, wie z. B. Calit, für diesen Zweck völlig versagen. Es muß ferner die Röhre *III* gesondert geheizt werden (gut isolierte besondere Heizwicklung bei Transformatorenheizung), da sonst ein Kriechstrom zwischen Heizfaden und Kathode auftritt. Als allen Anforderungen genügend wurde unter einer Anzahl von Kondensatoren die Type RM/HA 5/4 der Firma Bosch gefunden. Die Röhren *I* und *III* sind Gastrioden So 0,3/0,2 i der AEG. Es stellte sich jedoch heraus, daß nicht alle Röhren derselben Type verwendbar waren. Bei einigen zeigte sich ein Kriechstrom zwischen Kathode und Anode, der nicht etwa über die Gasstrecke ging, da er selbst bei extrem hoher negativer Gittervorspannung unverändert erhalten blieb. Vermutlich tritt ein Elektronenstrom zwischen den etwas überstehenden Enden des Kathodenröhrchens um den Gitterzylinder herum zur Anode auf.

Die nach den angegebenen Vorsichtsmaßregeln erhaltene Spannungsstabilität ermöglicht ein einwandfreies und sehr genaues Arbeiten selbst bei hohem Untersetzungsverhältnis wie 40:1 und mehr. Dies wurde nicht nur als Durchschnitt, sondern auch mit Einzelstößen, wie sie mit Lichtstrahl und Photozelle von Hand gegeben werden, genau erhalten.

Bei kleineren Untersetzungsverhältnissen bis etwa 8:1 konnte statt des Thyratrons *III* eine einfache Glimmlampe verwendet werden, wodurch das Gerät weiterhin an Einfachheit gewinnt.

Das Auflösungsvermögen ist bestimmt durch die Zeit, in welcher bei einem Impuls vom Thyratron *I* der Kondensator zur maximalen Spannung aufgeladen wird. Tritt nämlich vor Ablauf dieser Zeit ein neuer Impuls auf, so erreicht die Kondensatorspannung nicht den vollen, zwei Impulsen entsprechenden Wert, und es tritt ein Defizit bei der Zählung auf.

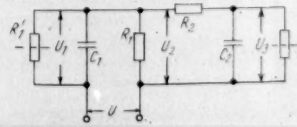


Fig. 2. Ersatzschaltbild des Untersetzers.

Der Spannungsabfall U_2 (Fig. 2) an R_1 bei der Aufladung von C_1, der praktisch allein für die Ladung von C_2 in Erscheinung tritt, nimmt mit der Zeit ab. Ist U_{L1} die Löschspannung von Thyratron *I*, so ist

$$U_2 = (U - U_{L1})\, e^{-\frac{t}{\tau_1}}; \qquad \tau_1 = R_1 \cdot C_1 \qquad (1)$$

und es ist ferner, wenn U_{L2} die Löschspannung von Thyratron *III* oder allgemein die Kondensatoranfangsspannung ist,

$$U_3' = U_2 - (U_2 - U_{L2}) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} U_3' &= U_2\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) + U_{L2}\, e^{-\frac{t}{\tau_2}}; \\ \tau_2 &= R_2 \cdot C_2 . \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Die zur maximalen Aufladung des Kondensators erforderliche Zeit τ, die das Auflösungsvermögen darstellt, wird nun aus den Formeln (1) und (2) unter der Bedingung

$$U_3' = U_2$$

gefunden, da von diesem Augenblick an ein Strom in entgegengesetzter Richtung fließen müßte, was wegen des Elektronenrohres *II* nicht möglich ist. Man erhält

$$\tau = \tau_1 \cdot \ln(U - U_{L1}) - \ln U_{L2}\,, \qquad (3)$$

d. h. ein Auflösungsvermögen von etwa der dreifachen Zeitkonstante des ersten Kippkreises. Da diese bei dem beschriebenen Gerät $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec beträgt, ist also $\tau = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec. Wie die Formel zeigt, ist die Auflösung τ unabhängig vom Untersetzungsverhältnis.

Dies Ergebnis wurde durch das Experiment vollauf bestätigt. Mit Hilfe einer Lochscheibe, die sich auf der Achse eines Motors veränderlicher Tourenzahl befand, und einer Photozelle wurden Impulse von verschiedenem Zeitabstande τ erzeugt. Die Scheibe hatte nur zwei Löcher in geringem Abstande. Würde man nämlich einen dauernd pulsierenden Strom, wie ihn eine Lochsirene gibt, benutzen, so erhielte man für die Auflösung den nur für bestimmte Fälle zutreffenden Wert

$$\tau = \frac{1}{n} \cdot \tau_z\,, \qquad (4)$$

wenn n das Untersetzungsverhältnis und τ_z das Auflösungsvermögen des mechanischen Zählwerks ist. Dies gilt bei statistisch verteilten Stößen nur für den Fall eines bestimmten Untersetzungsverhältnisses

$$n = \frac{t_z}{\tau_e}\,, \qquad (5)$$

worin τ_e das Auflösungsvermögen der Verstärkerschaltung bedeutet.

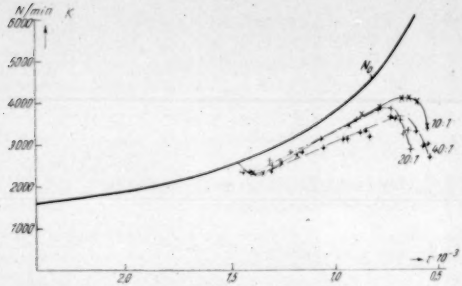


Fig. 3. Wahre und gemessene Stoßzahlen bei verschiedenem Abstand τ der Impulse.

Aus der Tourenzahl des Motors berechnet sich der Impulsabstand τ sowie die wahre Stoßzahl je Zeiteinheit, wie sie die dick ausgezogene Kurve in Fig. 3 darstellt. Die je Minute bei verschiedenen Impulsabständen τ mit dem Untersetzer gemessenen Stoßzahlen sind in Fig. 3 als Kreuze dargestellt. Tatsächlich beginnt das Defizit der Zählung, unabhängig vom Untersetzungsverhältnis, bei etwa $\tau = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec, entsprechend Formel (3). Wie vorauszusehen, fallen die Kurven in der Nähe von $\tau = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec steil ab, weil Thyratron *III* dann nicht mehr löscht.

Da dieser Untersetzer die Möglichkeit gibt, das Verhalten der Zählrohrcharakteristik mit sehr verschiedener Untersetzung zu untersuchen, wurden die Kennlinien eines Geiger-Müller-Zählrohres von 5 cm Durchmesser und 45 cm wirksamer Drahtlänge unter Einwirkung von Höhenstrahlen bei verschiedener Untersetzung aufgenommen.

Theoretisch liefert Formel (5) die höchste Untersetzung, die noch eine Steigerung der gemessenen Stoßzahl bringen kann[1]). Das Auflösungsvermögen des Zählwerkes τ_z wurde mit einer Lochsirene und Photozelle zu etwa $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ sec ermittelt. Da der Untersetzer, wenn auch mit Defizit, noch bis zu $\tau = 6 \cdot 10^{-4}$ sec arbeitet, ist für τ_e dieser Wert einzusetzen, so daß sich als höchste, zweckmäßig noch zu verwendende Untersetzung

$$n = \text{etwa } 42{:}1$$

ergibt.

Die aufgenommene Charakteristik (Fig. 4) bestätigt dies, da die 40fache Untersetzung schon gegenüber der 20fachen nur noch einen verhältnismäßig kleinen Gewinn bringt und offensichtlich annähernd die Grenze darstellt.

Auch bei einer größeren Eingangsauflösung wie z. B. 10^{-5} sec ist bei dieser Stoßzahl der Gewinn durch höhere Untersetzung gering und praktisch nicht von Bedeutung, wie schon K. E. Forsman[1]) in diesem Institut gezeigt hat. Seine Arbeiten ergaben in Übereinstimmung mit diesen Messungen für zweifache Untersetzung einen Gewinn von etwa 30 Proz. und bei etwa zehnfacher Untersetzung 50 Proz. bei dieser mittleren Stoßzahl.

Ohne Untersetzung ist das Auflösungsvermögen τ_z des Zählwerkes allein maßgebend. Dies ergibt nach Volz[2]) einen Ausfall von etwa 45 Stößen für $N = 300$/min. Bei der hier mit Untersetzung erzielten Auflösung von $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec ist der Ausfall an Stößen nur noch etwa drei Stöße für $N = 300$/min[2]).

Die Auflösung des beschriebenen Untersetzers ist wegen der Verwendung eines Thyratrons vor dem Untersetzungsvorgang begrenzt. Deshalb wurden zur Erzielung höherer Auflösung Elektronenröhren verwendet. Sie lassen nämlich die für eine hohe Auflösung notwendige kurze Stoßdauer leicht erzielen. Für die Aufladung des Kondensators aber liefern derartig kurzzeitige Stöße so geringe Ladungsmengen, daß eine ausnutzbare Spannungserhöhung am Kondensator C_2 nicht auftritt, sofern nicht eine sehr kleine Kapazität benutzt wird. Je kleiner aber die Kapazität ist, um so schwieriger wird es, die Entladung oder Aufladung zu unterdrücken, welche durch den eigenen und andere Isolationswiderstände oder auch durch unerwünschten

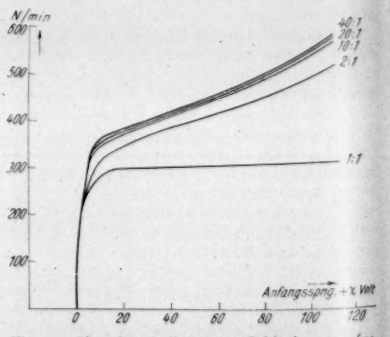


Fig. 4. Charakteristik eines Zählrohres, aufgenommen mit vier verschiedenen Untersetzungsverhältnissen.

1) L. Alaoglu und N. M. Smith jr., Phys. Rev. **53**, 832, 1938.

1) K. E. Forsman, Phys. Zeitschr. **39**, 410. 1938.
2) H. Volz, Zeitschr. f. Phys. **93**, 539, 1935.

Elektronenstrom im Thyratron herbeigeführt wird. Außerdem ist die Größe der Ladungskapazität und das Untersetzungsverhältnis vom Auflösungsvermögen abhängig, da dies die Stoßdauer und damit die Ladungsmenge je Stoß begrenzt. Man erhält daher, wenn man möglichst großes Auflösungsvermögen und aus oben genanntem Grunde möglichst große Kapazität anstrebt, ein für geringe Frequenzen unpraktisch hohes Untersetzungsverhältnis von einigen Hundert zu Eins.

Dennoch gelang es, einen Untersetzer zu bauen, der eine Untersetzung von 40:1 aufwärts gestattet. Dabei war die Ladungskapazität 1000 pF bei einem Auflösungsvermögen von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ sec.

Die Schaltung ist für den Untersetzerteil dieselbe wie bei dem Gerät mit Thyratronvorstufe (Fig. 1). Statt des Thyratrons *I* wird jedoch eine in den Impulspausen gesperrte Penthode verwendet, die während der positiven Stöße leitend wird und die Ladungsstöße liefert. Die Stöße müssen vorher durch zwei bis drei mit Penthoden bestückte Stufen in Amplitude und Stoßdauer gleichgemacht werden. Die Stoßdauer wurde durch entsprechendes Heraufsetzen der Gitterzeitkonstanten auf den erforderlichen Wert (etwa $5 \cdot 10^{-5}$) gebracht. Die Stoßdauer ist also nur 1/100 der der Thyratronanordnung.

Bei der Kapazität von 1000 pF, im Gegensatz zu 1 μF beim Thyratronuntersetzer, war die indirekt geheizte S 0,3/0,2 i als Röhre *III* nicht mehr verwendbar; sie entlud auch in ungezündetem Zustand den Kondensator zu schnell. Dagegen erwies sich die direkt geheizte So,35/0,35d als viel zuverlässiger. Hier muß der Heizakkumulator, dem gleichzeitig die Gittervorspannung des Thyratrons *III* entnommen wird, auf Bernsteinfüße gesetzt werden, um die Aufladung des Kondensators über den Isolationswiderstand gegen Erde zu verhindern.

Bei Verwendung eines Kondensators mit Bernsteinisolation und nach Entfernen des Preßspansockels des Thyratrons *III* ist die Spannungskonstanz einigermaßen zulänglich, sofern die Impulspausen nicht zu groß und damit die Stoßzahlen nicht zu klein sind. Der Untersetzer eignet sich daher besonders für Messungen an radioaktiven Substanzen, da er ein fast ebenso hohes Auflösungsvermögen wie der Neher-Harper-Verstärker besitzt. Während letzterer aber nur mit oszillographischer Registrierung verwendbar ist oder aber wiederum derartig hoch auflösende Untersetzer benötigt, gestattet das beschriebene Gerät Registrierung mit mechanischen Zählwerken bei gleichem Auflösungsvermögen ohne zusätzliche Hilfsgeräte.

Zusammenfassung

Es wird ein einfacher Untersetzer für Einfachstöße mit beliebigem, umschaltbarem Untersetzungsverhältnis beschrieben, der ein Auflösungsvermögen von $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec bei beliebigen Untersetzungsverhältnissen 1:1 bis 40:1 oder höher besitzt. Bei einer Untersetzung bis etwa 8:1 kann dieser durch Verwendung einer Glimmlampe statt Thyratron *III* weiter vereinfacht werden. Durch Ersatz des Eingangsthyratrons durch einige Stufen mit Elektronenröhren wurde ein Untersetzer erhalten, der sich wegen der hohen Untersetzung von 40:1 aufwärts besonders für hohe Stoßzahlen, z. B. für radioaktive Messungen eignet. Die Auflösung beträgt etwa $5 \cdot 10^{-5}$ sec.

Herrn Prof. Dr. Kolhörster danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für das ständig entgegengebrachte Interesse sowie Herrn W. Vetter für wertvolle Ratschläge und Hilfe beim Aufbau der Versuchsanordnungen.

Berlin-Dahlem, Institut für Höhenstrahlenforschung der Universität Berlin.

(Eingegangen 1. November 1938)

Zur Untersuchung von Zählrohruntersetzern

Von Paul Weiß

Mitteilung aus dem Institut für Höhenstrahlenforschung der Universität Berlin

Bei einem untersetzunglosen Verstärker für die von einem Geiger-Müller-Zählrohr gelieferten Stöße ist das Auflösungsvermögen durch dasjenige des mechanischen Zählwerkes τ_z bestimmt, da dies die größte Zeitkonstante besitzt. Dies gilt eindeutig ohne Rücksicht darauf, ob die Eingangsstöße periodisch oder unregelmäßig aufeinander folgen. Infolgedessen kann zur Bestimmung von τ eines solchen Gerätes ein Kippschwinggenerator bekannter Bauart und veränderlicher Frequenz benutzt werden.

Werden die Eingangsstöße vor Erreichen des Zählwerkes n-fach elektrisch untersetzt, d. h. wenn erst jeder n-te Stoß das Zählwerk einmal in Tätigkeit setzt, so wäre die höchste mit dem Untersetzer zählbare Frequenz, wenn diese einem Kippschwingerzeuger entnommen wird,

$$f_{\max} = n \cdot \frac{1}{\tau_z},$$

und damit das gesuchte Auflösungsvermögen τ des Untersetzers

$$\tau = \frac{1}{f_{\max}} = \frac{1}{n} \cdot \tau_z .$$

Die in Wirklichkeit vom Zählrohr gelieferten Stöße folgen jedoch nicht periodisch, sondern in statistischer Verteilung und werden auch dann gezählt, wenn der Impulsabstand kleiner als der oben gefundene Wert des Auflösungsvermögens des Untersetzers ist, weil solche Stöße beim Untersetzungsvorgang „gespeichert" werden. Ausschlaggebend ist nur, daß nach einmal erfolgter Zählung die Zeit bis zum n-ten Stoß insgesamt größer als τ_z ist. Dabei können also einzelne Impulsabstände viel kleiner sein. Die Grenze ist allein durch das Auflösungsvermögen der Eingangsschaltung τ_e begrenzt[1]). Letzteres zu bestimmen gelingt folglich nicht mit normalen periodischen Kippschwingungen.

Es wurde deshalb der folgende Stoßpaar-Generator gebaut, ein Gerät, das in großem Abstande (etwa 0,5 bis 1 sec) Impulspaare liefert, deren beide Einzelstöße unter sich einen sehr kleinen, veränderlichen Zeitabschnitt haben.

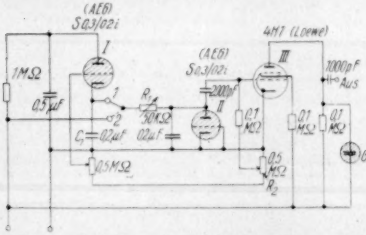


Fig. 1. Schaltung des Stoßpaar-Generators.

Das Thyratron I (Fig. 1) kippt mit einer dem Abstand der Impulspaare entsprechenden großen Kippzeit und lädt bei jeder Zündung den Kondensator C_1 einmal auf. Dieser besitzt dann genügend Spannung, um daraufhin Thyratron II mit sehr geringer Kippzeit einige Male kippen zu lassen. Diese letzteren Stöße werden von einem Hochfrequenzrohr verstärkt. Da die Amplitude der auftretenden Stöße von Thyratron II exponentiell abnimmt, lassen sich durch Einstellen entsprechend hoher negativer Gittervorspannung an dieser Röhre nur die gewünschte Anzahl Impulsspitzen, praktisch nur ein Impulspaar, zur alleinigen Verstärkung heranziehen.

Durch R_1 verändert man den Stoßabstand innerhalb der Paare. Mit den in Fig. 1 gegebenen Größen erhält man einen Regelbereich von etwa 10^{-2} bis 10^{-4} sec je Paar. Die Skala für R_1 kann fest geeicht werden. Am zweckmäßigsten ist die Anfertigung einer Eichkurve, die eine zweite Kurve für die jeweils richtige Einstellung von R_2 enthält.

Durch entsprechend geringe Vorspannung kann durch R_2 für die kleinsten Impulsabstände eine ganze Anzahl aufeinanderfolgender Stöße erzielt und damit die Nachentladungen nachgeahmt werden, wie sie von nicht einwandfreien Zählrohren her bekannt sind.

Durch vollständiges Hereindrehen (Kurzschließen) von R_1 erhält man gleichzeitiges Zünden beider Thyratrone und somit Einzelstöße, was sich zum Zwecke des Abgleichs von Untersetzergeräten gut eignet.

Das Auftreten der Einzelstöße oder auch der Stoßpaare kann bequem mitgezählt werden an dem Flackern der Glimmlampe Gl.

Bei allen beschriebenen Vorgängen stand Schalter S auf Stellung 1. Steht dieser jedoch auf Stellung 2, so liefert Thyratron II normale Kippschwingungen, deren Frequenz mit R_1 verändert werden kann.

Zur Bestimmung des Auflösungsvermögens der elektrischen Untersetzeranordnung wird der Schalter auf 1 gelegt. Man zählt das Flackern der Glimmlampe Gl und stellt fest, ob der Untersetzer vorschriftsmäßig nach einer Anzahl von n Stößen einmal zählt. Indem man die Impuls-Zeitdifferenz mit Hilfe von R_1 immer kleiner wählt, findet man schließlich diejenige Zeit, bei der das Gerät nicht mehr einwandfrei arbeitet, das ist direkt das Auflösungsvermögen τ_e.

Die Auflösung des mechanischen Zählwerkes wird mit demselben Gerät als Kippschwinggenerator, d. h. Schalter S auf 2, bestimmt. Vergrößert man vermittels R_1 immer mehr die Kippfrequenz, so kann man rein akustisch das immer schnellere Arbeiten des Zählwerkes hören, bis schließlich an einer ganz scharfen Grenze eine plötzliche Verlangsamung, oft ein „Stottern" des Zählwerkes eintritt. Das mit dieser Grenzfrequenz bestimmte Auflösungsvermögen τ_z ist dann

$$\tau_z = \frac{1}{f \cdot n}.$$

Die Bestimmung beider Werte, τ_e und τ_z, ist zum Beispiel notwendig, um dem betreffenden Untersetzer dasjenige Untersetzungsverhältnis zu geben, welches das größte effektive Auflösungsvermögen erreichen läßt; da dasselbe nicht mit steigender Untersetzung beliebig wächst, sondern von einem gewissen Untersetzungsverhältnis an seinen maximal erreichbaren Wert beibehält. Dieses ist

$$n_{\max} = \frac{\tau_z}{\tau_e}.$$

Für diesen Fall kann dann als effektives Auflösungsvermögen des Gerätes

$$\tau_{\text{eff}} = \tau_e,$$

[1]) L. Alaoglu und N. M. Shmith jr., Phys. Rev. **53**, 832, 1938.

gesetzt werden, während im übrigen immer

$$\tau_z \geqq \tau_{\text{eff}} \geqq \tau_e$$

ist. Es besteht nämlich eine Beziehung

$$\tau_{\text{eff}} = f(\tau_e, \tau_z, n, W),$$

worin W eine sich aus Wahrscheinlichkeitsüberlegungen ergebende Funktion von n und der mittleren Stoßzahl/Zeiteinheit N darstellt.

Es wurden beispielsweise an einem Untersetzer, der nach dem Prinzip der Kondensator-

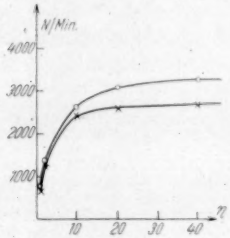


Fig. 2. Registrierte Stoßzahl in Abhängigkeit vom Untersetzungsverhältnis.

Aufladung arbeitet, die Stoßzahlen der Höhenstrahlung von zwei Geiger-Müller-Zählrohren mit den Untersetzungen 1:1, 2:1, 10:1, 20:1, 40:1 gemessen. Bei dem Untersetzergerät wurde für das Zählwerk $\tau_z = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ sec und für die Eingangsschaltung $\tau_e = 6 \cdot 10^{-4}$ sec gemessen. Diese Werte bleiben bei dem Gerät für alle Untersetzungsverhältnisse konstant. In Fig. 2 sind für die beiden Zählrohre die Kurven für die Abhängigkeit der gemessenen Stoßzahl N vom Untersetzungsverhältnis n gezeichnet. Aus den genannten Angaben findet man

$$n_{\max} = \frac{\tau_z}{\tau_e} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-2}}{6{,}0 \cdot 10^{-3}} = 42,$$

in Übereinstimmung mit den Messungen, da die Kurven bei etwa $n = 42$ bereits „gesättigt" sind.

Für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Dr. Kolhörster zu Dank verpflichtet.

Berlin-Dahlem, Institut für Höhenstrahlenforschung der Universität.

(Eingegangen 1. Dezember 1938)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Schriftleiter: Erich Pietsch. Gr.-8°. Berlin 1938. Verlag Chemie G. m. b. H.

1. Systemnummer 63: Ruthenium, XVI und 124 S. Mit 1 Fig. Geh. RM 22.—.

Mit diesem Bande beginnen die Abhandlungen über die Platinmetalle, die in rascher Folge erscheinen sollen. Geschichte, Vorkommen und Analyse wird man gemeinsam erst im Platinbande finden, sonst ist hier aber erstmals die Chemie des Rutheniums monographisch vorhanden.

2. Systemnummer 22: Kalium, Lieferung 5: Verbindungen mit *C, Si, P, As, Sb, Bi*. XXXII und 141 S. Mit 10 Fig. Geh. RM 26.—.

Diese Fortsetzung enthält hauptsächlich Chemie und physikalische Chemie zahlreicher Kaliumsalze.

3. Systemnummer 25: Cäsium, Lieferung 1: Vorkommen, Eigenschaften und Darstellung des Metalls. III und 104 S. Mit 3 Fig. Geh. RM 16.—.

Der jetzt beginnende Cäsiumband, und besonders die vorliegende erste Lieferung, wird für den Physiker wegen der Wichtigkeit des Cäsiums als thermische und photoelektrische Elektronenquelle von Interesse sein.

4. Systemnummer 27: Magnesium, Teil B (Verbindungen), Lieferung 2: Verbindungen mit *S, Se, Te, B, C*. RM 21.—.

Diese Lieferung enthält Chemie und physikalische Chemie zahlreicher Magnesiumsalze. Den meisten Raum nehmen die wichtigen Karbonate und hauptsächlich das Sulfat und seine Lösungen ein. G.-M. Schwab.

Annuario della Pontificia Accademia delle Scienze. I. 1936—1937. Gr.-8°. LXXXIX und 809 und 38 S. Mit zahlreichen Bildnissen. Città del Vaticano. 1937.

Papst Pius XI. hat die alte päpstliche Akademie der Wissenschaften im Jahre 1936 durch umfassende organisatorische Maßnahmen zu neuem Leben erweckt. Das vorliegende erste Jahrbuch der Akademie enthält zunächst den Restaurierungserlaß, dann die Statuten. Aus ihnen ist zu entnehmen, daß die Akademie zum Zweck hat die Förderung der Physik, Mathematik, der Naturwissenschaften und ihrer Geschichte. Es folgt eine Darstellung der älteren Geschichte der Akademie, eine Beschreibung ihres Wohnsitzes und schließlich als Hauptteil des stattlichen Bandes Bildnisse, Biographien und ausführliche Schriftenverzeichnisse sämtlicher Mitglieder der Akademie. Dadurch ist das Jahrbuch ein sehr nützliches Nachschlagewerk geworden, allerdings beschränkt auf die Mitglieder der Akademie. Von der Physik und ihr besonders nahe stehenden Wissenschaften gehören

oder gehörten der Akademie an Bjerknes, Bohr, Branly, Debye, Keesom, Marconi, Millikan, Planck, Rutherford, Schrödinger, Zeeman. Im ganzen zählt die Akademie 70 Mitglieder. Hervorzuheben ist die vorzügliche Ausführung der Porträtbilder. L. Schiller

E. Czuber, Die statistischen Forschungsmethoden. Dritte erweiterte Auflage. Herausgegeben von F. Burkhardt. Gr.-8°. XVI u. 330 S. Mit 38 Fig. Wien 1938. L. W. Seidel u. Sohn. Geh. RM 12.—, geb. RM 13.50.

Dieses Buch soll in die Anwendung einfacher statistischer Methoden einführen; Czuber wurde zur Abfassung hauptsächlich durch die bekannte englische „Einführung in die Theorie der Statistik" von G. Udny Yule angeregt. Die zahlreichen Beispiele entstammen meist der Biologie und Bevölkerungsstatistik. Fragen der theoretischen Physik werden nicht berührt, da sich das Buch auf die Bearbeitung von Beobachtungsmaterial beschränkt, das zahlenmäßig gegeben ist. Von der ursprünglichen Czuberschen Fassung der ersten Auflage hat Burkhardt die breite Darstellungsweise beibehalten, die dem Anfänger zugute kommt. Die Beispiele sind zum großen Teil neu ausgewählt und mit Quellennachweisen versehen. Die Brauchbarkeit des Buches ist dadurch erhöht.

Im einzelnen werden behandelt die Theorie der festen Merkmale und der veränderlichen Merkmale (Verteilungen, Mittelwerte, Verhältniszahlen, Streuungsmaße, Korrelationen zwischen zwei und mehr Veränderlichen, Trend und Saisonschwankungen); im letzten Abschnitt wird auf die Wahrscheinlichkeitsrechnung Bezug genommen, wobei die mittlere quadratische Abweichung, die binomiale Verteilung, die normale Häufigkeitskurve und die normale Korrelation behandelt werden.

Als Einführung in die elementaren statistischen Methoden ist das Buch denjenigen zu empfehlen, denen es mehr auf die praktische Rechnung als auf den mathematischen und wahrscheinlichkeitstheoretischen Gehalt ankommt. Es fehlt in dem Buch nicht an Warnungen vor Überschätzung der elementaren Methoden; bei dem Leserkreis, an den sich das Buch wendet, könnte man aber wohl die Gefahr von Trugschlüssen noch stärker betonen. Denn gerade diejenigen, denen mathematische Überlegungen schwer fallen, vertrauen oft blind darauf, daß eine unzureichende Beobachtungsreihe durch Anwendung statistischer Methoden wertvoller werden könnte. J. Bartels

H. Schardin, Beiträge zur Ballistik und technischen Physik. XII und 216 S. Mit 1 Bild u. 170 Abb. Leipzig 1938. J. A. Barth. Brosch. RM 24.—.

Es handelt sich um eine Festschrift zum 80. Geburtstage des deutschen Altmeisters der Ballistik Prof. C. Cranz, mit einer Lebensskizze und Abhandlungsverzeichnis vom Herausgeber sowie einer Würdigung der Cranzschen Leistungen zur äußeren Ballistik von O. v. Eberhard. Die 20 übrigen Beiträge der Schüler von Cranz sind sehr vielseitig und behandeln u. a. den Bombenwurf, Berechnung des Gewehrlaufs, Aufbau der Artilleriegeschosse, Schießplatzerfahrungen und Geschwindigkeitsmessung, darunter eine auf Grund der elektrischen Aufladung der Geschosse, sowie Prüfung von Maschinenwaffen. Besonders wichtig erscheinen Studien des Herausgebers mit Zimmermann über Funkenkinematographie von Überschallwellen beim Panzerplattenbeschuß. Weitere Arbeiten betreffen die Erzeugung hoher Drehzahlen für Drehspiegelgeräte, Überschallkanäle, hydraulische und elektrische Widerstände, Magnetisierung durch Druck, Scheinwerferbau u. a.

Die Festschrift bietet hiernach nicht nur dem Ballistiker, sondern auch dem technischen Physiker mancherlei Belehrung und Anregung und ist ein schönes Zeugnis für den umfassenden Forschungsbereich des Jubilars und seiner Mitarbeiter.

H. Lorenz

NACHRICHTEN

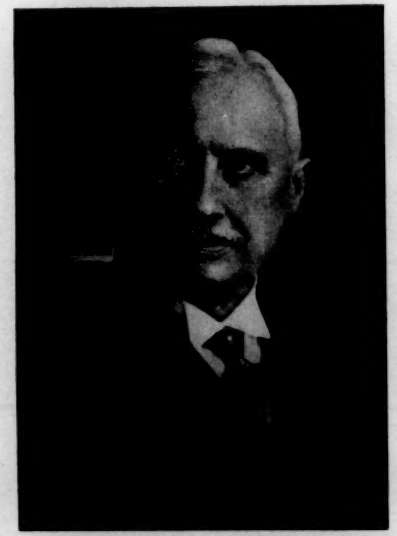
Dozenturen: Der Direktor der Staatlichen Chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt Dr.-Ing. Karl Theodor Nestle an der Technischen Hochschule Karlsruhe für Luft- und Gasschutztechnik.

Ernannt: Der Observator am Institut für Meteorologie und Geophysik an der Universität Frankfurt a. M. Professor Dr. Ratje Mügge zum ord. Professor für Flugmeteorologie an der Technischen Hochschule Darmstadt, Dozent Dr. Arne Tiselius zum ord. Professor für Biochemie an der Universität Upsala, der Dozent an der Universität Berlin und Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie Dr. Ernst Jenckel zum nichtbeamteten a. o. Professor an der Universität Berlin, der a. o. Professor für Sondergebiete der Technischen Physik an der Universität Jena Dr. Walter Bauerfeld zum ord. Professor ebenda, der Dozent für Mathematik an der Universität Heidelberg Dr. Max Müller zum a. o. Professor an der Universität Tübingen, der Dozent für Chemie an der Universität Göttingen Dr. Hans Lettré zum Leiter des Chemischen Laboratoriums des Institutes gegen Geschwulstkrankheiten im Rudolf-Virchow-Krankenhaus in Berlin, der Lehrbeauftragte für Gas- und Luftschutztechnik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr.-Ing. Karl Theodor Nestle zum Direktor der Staatlichen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt an derselben Hochschule, der Dozent Dr. med. Peter Holtz in Greifswald zum a. o. Professor für physiologische Chemie an der Universität Rostock, der Dozent Dr. Oskar Zdralek an der Technischen Hochschule Dresden zum ord. Professor für Elektrotechnik an der Bergakademie Freiberg i. S., der Dozent an der Universität Bonn Dr. Ernst Peschl zum a. o. Professor der Mathematik ebenda, der a. o. Professor an der Universität Halle Dr. William Threlfall zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Frankfurt a. M.

In Ruhestand: der ord. Professor für Maschinenkunde und Elektrotechnik an der Bergakademie Clausthal Fritz Süchting.

Gestorben: der frühere ord. Professor für Physik an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Dr. Josef Tuma, der amerikanische Chemiker Charles E. Monroe, der Erfinder des rauchschwachen Fulvers, der frühere ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Göttingen Geh. Regierungsrat Dr. Gustav Tammann.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330. IV. Vj. 1938. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany



M. Wren